This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fisch
Basel
Rötlmeyerstr. 22

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON
FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXXV.

(MIT ZWEI FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1863.

Chemistry Lib.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XLIX.

(MIT ZWEI FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1863.

M644327

QD 1
J8
v. 125-126
CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

Inhaltsanzeige des CXXV. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg :

XXIV. Ueber die Umwandlung der Pikrinsäure durch Jodphosphor in Pikrammoniumjodid und einige Pikrammoniumsalze; von Dr. Eduard Lautemann 1

XXV. Ueber die Reduction der Chinasäure zu Benzoësäure und die Verwandlung derselben in Hippursäure im thierischen Organismus; von Demselben . 9

XXVI. Verhalten der zusammengesetzten Aether gegen Jodwasserstoffsäure; von Demselben 13

XXVII. Ueber Eugetinsäure, eine neue aus dem Nelkenöl dargestellte Säure; von Dr. H. Scheuch . . 14

XXVIII. Ueber Umwandlung der Schleimsäure in Adipinsäure. Vorläufige Notiz; von Alexander Crum-Brown 19

Ueber das salpetrigsaure Ammoniak der Atmosphäre und dessen Entstehung; von E. Bohlig in Coburg 21

Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung 33

Nachtrag zu der Abhandlung über Bestimmung des Stickstoffes in Roheisenkohle mittelst schwefelsauren Quecksilberoxydes; von C. Ullgren 40

Seite

Studien zur Geschichte der Milchsäure und ihrer Homologen; von Prof. Dr. Johannes Wislicenus in Zürich 41

Ueber Sparteïn; von E. J. Mills 71

Chemisch-physiologische Notizen; von stud. med. Berthold Wicke in Göttingen 78

Ueber das Acetylen und das gebromte Acetylen; von Reboul 81

Untersuchungen aus dem Laboratorium von L. Carius, a. o. Professor in Heidelberg :

17. Ueber eine neue Classe von Verbindungen des Bleies; von L. Carius 87

Ueber die Darstellung der Wolframsäure und einiger wolframsaurer Salze im krystallisirten Zustande; von H. Debray 95

Ueber die muthmafsliche Natur und chemische Constitution der Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure; von H. Kolbe 99

Ueber die Einwirkung des Chlorjods auf Jodäthylen und Propylengas; von Maxwell Simpson 101

Ueber die in den Destillationsproducten von Cannelkohle enthaltenen Hydrüre der Alkoholradicale; von Carl Schorlemmer 103

Ueber eine mit dem Amylalkohol isomere Substanz; von A. Wurtz 114

Ueber eine neue Reaction zur Entdeckung des Phosphors in Vergiftungsfällen; von L. Hofmann in Jamaica 121

Ueber die Oxydationsproducte des Schwefeläthylens; von J. M. Crafts 123

Bemerkungen zu einer Arbeit des Hrn. W. Marcet über den Magensaft, die Peptone und ihre Einwirkung auf das polarisirte Licht; von L. Corvisart 126

Untersuchungen über die wasserfreien Säuren; von H. Gal . . 128

Zweites Heft.

Untersuchungen über die Weinsäure; von H. Schiff 129

Ueber ammoniakalische Kobaltverbindungen; von Carl Daniel Braun 158

Ueber einige Hydrate des Kobaltsesquioxydes; von Demselben 197

Seite

Ueber die chemische Constitution der Mellithsäure, des Paramids, der Paramidsäure und Euchronsäure; von Hermann Kolbe 201

Fortgesetzte Untersuchungen über die Einwirkung des Ozons auf organische Stoffe; von E. von Gorup-Besanez 207

Ueber das gelbe Quecksilberoxyd; von M. Siewert 226

Ueber das Verhalten des Benzophenons gegen freiwerdenden Wasserstoff; von Ed. Linnemann 229

Ueber die unterbromige Säure; von William Dancer . . . 237

Ueber geschwefelte Harnstoffe; von Jeanjean 249

Ueber die Constitution des Erythrits; von V. de Luynes . . . 252

Nachweisung der Salpetersäure mit Brucin; von R. Kersting . 254

Neue Silicium-Verbindungen 255

Drittes Heft.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Gießen:

Zur Kenntniß der Bildung des Senföls aus dem Samen des schwarzen Senfs; von H. Will und W. Körner . . 257

Ueber die Einwirkung des Broms auf Tyrosin; von E. von Gorup-Besanez 281

Asparagin in der Wurzel von *Scorzonera hispanica*; von Demselben 291

Ueber Salpetersäurebestimmung; von M. Siewert 293

Ueber die Verbindungen des Schwefeleisens mit Stickstoffoxyd; von Dr. Porzczinsky aus Odessa 302

Von dem Uebergang aus der Acrylreihe in die Reihe der Fettkörper, und umgekehrt; von Ed. Linnemann 307

1) Verhalten des Acetons gegen Brom 307

2) Ueberführung des Acroleïns in Propylalkohol 315

3) Ueberführung der Acrylsäure in Propionsäure . . . 317

Ueber die Zusammensetzung der wässerigen Säuren von constantem Siedepunkt; von H. E. Roscoe 319

Ueber den Phenyläther; von Rudolph Fittig 328

Seite

Untersuchungen über die salpetrigsauren Salze; von W. Hampe 334

Weitere Bemerkungen über die näheren Bestandtheile der Flechten; von J. Stenhouse 353

Ueber die Entstehung des Anilinroths; von Hugo Schiff . . 360

Untersuchungen über die wolframsauren Salze, die Fluorwolfram-Verbindungen und die kieselwolframsauren Salze; von C. Marignac 362

Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Rubidiums; von R. Bunsen 367

Krystallochemische Notizen:

1) Ueber den Pleomorphismus der schwefelsauren Magnesia $MgO, SO_3 + 7\ HO$ 369

2) Ueber analoge atomistische Zusammensetzung bei ähnlicher Krystallform 371

Zwei Berichtigungen zu Kolbe's Abhandlung: „Ueber die chemische Constitution der Mellithsäure, des Paramids u. s. w.“; von Aug. Kekulé 375

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXV. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg.

XXIV. Ueber die Umwandlung der Pikrinsäure durch Jodphosphor in Pikrammoniumjodid und einige Pikrammoniumsalze;

von Dr. *Eduard Lautemann.*

Uebergiefst man in einer Kochflasche Jodphosphor mit einer heifs gesättigten wässerigen Lösung von Pikrinsäure, so erhitzt sich die Masse in Folge der lebhaften Reaction bis zum Sieden. Die anfangs hellgelbe Flüssigkeit wird dabei dunkler und ist auf der Höhe der Reaction fast schwarzbraun. Zuletzt, wenn fast aller Jodphosphor zerstört ist und Phosphorwasserstoff anfängt sich zu entwickeln, nimmt sie wieder eine hellere, lichtbraune Färbung an. Die Flasche wird jetzt mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, und einerseits mit einem Kühlapparat, andererseits mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat verbunden, worauf man Wasser und überschüssige Jodwasserstoffsäure abdestillirt. Durch den Kohlensäurestrom wird die Entzündung des aus dem überschüssigen Jodphosphor in ziemlicher Menge er-

zeugten Phosphorwasserstoffs und die dadurch leicht geschehende Zertrümmerung des Gefäfses verhindert.

Wenn die Flüssigkeit auf diese Weise hinreichend concentrirt ist, so gesteht sie beim Erkalten zu einer Masse glänzender, schwach gelblich gefärbter Krystallnadeln, welche oft eine bedeutende Länge haben. Die Krystalle sind das Trijodid eines neuen dreiatomigen Ammoniums, welches ich, um seine Beziehung zur Pikrinsäure anzudeuten, Pikrammonium nenne. Es ist für das Gelingen der Operation nothwendig, dafs der Jodphosphor einen beträchtlichen Ueberschufs an Phosphor enthält, damit alles Jod, welches bei der Reaction ausgeschieden wird, Phosphor finde, mit welchem es sich wieder vereinigen kann. Wenn nämlich die Flüssigkeit freies Jod enthält, so krystallisirt Nichts aus. In diesem Fall erwärmt man die dunkle Lösung, gieſst sie auf eine neue Quantität Jodphosphor, welcher viel überschüssigen Phosphor enthält, und schüttelt sie mit diesem, worauf die flüssige Masse beim Erkalten krystallisirt.

Am besten wendet man einen Jodphosphor an, welcher auf 100 Grm. Jod statt der berechneten 11,5 Grm. etwa 20 Grm. Phosphor enthält.

Pikrammoniumjodid. — Die Reindarstellung dieses Salzes aus jener Krystallmasse geschieht am besten auf die Weise, dafs man die von der sauren Mutterlauge durch Abtropfen möglichst befreiten Krystalle mit einer Mischung von Alkohol und Aether wiederholt wascht, darauf in absolutem Alkohol auflöst und die filtrirte Lösung im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure eindampft. Die erhaltenen fast farblosen Krystalle wurden gepulvert, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und zur Analyse benutzt.

0,5650 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,300 Grm. Kohlensäure und 0,144 Grm. Wasser.

0,356 Grm. mit Aetzkalk geglüht, gaben durch Fällung der salpetersauren Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd 0,498 Grm. Jodsilber.

0,717 Grm. gaben bei Anwendung der Dumas'schen Stickstoffbestimmung 48,7 CC. Stickstoff von 0° C. und 760^{mm} Druck, entsprechend 0,061 Grm. oder 8,5 pC. Stickstoff.

Aus diesen Zahlen berechnet sich eine Zusammensetzung, welche mit der Formel $C_{12}H_{12}N_3J_3$ gut übereinstimmt.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	14,2	14,4
H_{12}	12	2,4	2,8
N_3	42	8,3	8,5
J_3	381	75,1	75,5
	507	100,0.	

Diese Verbindung läfst sich demnach als das Trijodid eines Triammoniums betrachten, welches an der Stelle von drei Atomen Wasserstoff das dreiatomige Radical ($C_{12}H_3$) enthält, wie die Formel $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_3)'''\\H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3J_3$ ausdrückt.

Der Pikrinsäure : $HO.C_{12}H_2(NO_4)_3O$ werden also die 14 Atome Sauerstoff durch die Jodwasserstoffsäure entzogen, sie nimmt dafür 6 Atome Wasserstoff und 3 Atome Jodwasserstoff auf.

$$C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + 28\,HJ = C_{12}H_{12}N_3J_3 + 14\,HO + 20\,J.$$

Aus jener Gleichung ist ersichtlich, dafs von dem Jod des zu verwendenden Jodphosphors nur ein verhältnifsmäfsig kleiner Theil in die Verbindung tritt. Da es der aus dem Jodphosphor durch Wasser erzeugte Jodwasserstoff ist, welcher die Reduction bewirkt, und da das ausgeschiedene Jod bei Gegenwart von überschüssigem Phosphor sofort wieder Jodphosphor resp. Jodwasserstoff erzeugt, so ist einleuchtend, dafs es zur Umwandlung der Pikrinsäure in das Jodid des neuen Triammoniums einer verhältnifsmäfsig nur kleinen Quantität, nämlich auf 1 Aeq. Pikrinsäure 4 Aeq. Jod in Form von Jodphosphor bedarf. Ich habe es unterlassen, genau festzu-

stellen, ob diese kleine Quantität Jod bei überschüssigem Phosphor wirklich genügt, um bei hinreichend langer Behandlung die Pikrinsäure vollkommen in Jodpikrammonium zu verwandeln. Dagegen habe ich gefunden, dafs statt der aus obiger Gleichung berechneten 23 Atome Jod die Hälfte davon in Vereinigung mit überschüssigem Phosphor zur Vollendung der Zersetzung ausreicht. Man hat dann schliefslich immer noch einen grofsen Ueberschufs von Jodwasserstoffsäure in der Mutterlauge, woraus das Pikrammoniumjodid krystallisirt.

Es gelingt nicht, dieses Trijodid aus Wasser umzukrystallisiren. Während es nämlich aus Jodwasserstoffsäure haltiger Lösung leicht krystallisirt, ist es in reinem Wasser so leicht löslich, dafs es an der Luft zerfliefst. Zudem wird die wässerige Lösung beim Eindampfen zersetzt. Auch in Alkohol ist es löslich; durch Aether, in welchem es nicht löslich ist, wird es aus der alkoholischen Lösung als harzartige Masse gefällt.

Die Verbindungen des Pikrammoniums widerstehen nicht den schwächsten Oxydationsmitteln. Das feste reine Trijodid zersetzt sich beim Aufbewahren auch in gut verschlossenen Gefäfsen, besonders am Licht; es färbt sich braun und wird harzartig.

Platinchlorid wird von der mäfsig concentrirten wässerigen Lösung unter Ausscheidung von Platin reducirt. Ein Tropfen Eisenchlorid bringt in sehr concentrirter Lösung des Jodids einen aus prachtvoll stahlblau glänzenden Nadeln bestehenden Niederschlag hervor, welcher sich in Wasser mit königsblauer Farbe löst. In einer verdünnten Lösung bewirkt Eisenchlorid nur eine intensiv blaue Färbung; die Farbe ist nicht beständig, sie geht bei längerem Stehen in Violett über, und schliefslich tritt Entfärbung ein unter Ausscheidung eines flockigen Niederschlags. Aus der wässerigen Lösung

wird durch salpetersaures Silberoxyd alles Jod als Jodsilber ausgefällt, aber zugleich auch metallisches Silber reducirt, so dafs sich auf diese Weise das Jod nicht bestimmen läfst. Die über dem Jodsilber stehende Flüssigkeit ist intensiv blau.

Uebergiefst man das Jodid mit verdünnter Salpetersäure und dampft bei ganz gelinder Wärme ein, so bräunt sich die Flüssigkeit; bei einer gewissen Concentration findet schwache Gasentwicklung statt und braune Krystalle scheiden sich aus. Trocknet man dieselben unter dem Exsiccator und fügt ihnen dann einen Tropfen Wasser zu, so gewinnen sie das Aussehen der mit Eisenchlorid erzeugten Nadeln und lösen sich ebenfalls mit intensiv blauer Farbe in mehr Wasser auf.

Alle Versuche, das Pikrammoniumoxydhydrat oder das Triamin zu isoliren, scheiterten bis jetzt an seiner leichten Oxydirbarkeit. Wird das Trijodid mit Kalilauge übergossen, so bräunt es sich schon in der Kälte; beim Kochen scheiden sich braune Flocken aus unter Ammoniakentwicklung. Die concentrirte Lösung färbt sich durch einen Tropfen Ammoniak tief dunkelgrün; später scheiden sich braune Flocken aus, wobei die grüne Farbe verschwindet. Die verdünnte Lösung des Trijodids wird durch sehr wenig Ammoniak blau gefärbt.

Ich habe von den Verbindungen des Pikrammoniums noch folgende untersucht.

Schwefels. Pikrammonjoddioxyd, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\\H_9\end{matrix}\right\}N_3J, O_2 . S_2O_6 + 4HO$. — Versetzt man die concentrirte wässerige Lösung des Trijodids mit verdünnter Schwefelsäure und läfst diese Mischung, am besten unter dem Exsiccator, stehen, so scheiden sich sehr gut ausgebildete, glänzende, octaëdrische Krystalle von hell bernsteingelber Farbe aus, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Es läfst

sich wie das Jodid schwer aus Wasser umkrystallisiren. Man reinigt die Krystalle am besten durch Abwaschen mit absolutem Alkohol. Die Analyse der unter dem Exsiccator getrockneten Verbindung gab folgende Zahlen :

0,6979 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,4785 Grm. Kohlensäure und 0,2951 Grm. Wasser.

0,5062 Grm. gaben 0,3079 Grm. schwefelsauren Baryt (s. S. 8).

0,3742 Grm. gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk, Neutralisation mit Salpetersäure und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd 0,2255 Grm. Jodsilber.

0,389 Grm. gaben nach Dumas' Methode 34 CC. Stickstoff von 0° C. bei 760^{mm} Druck.

0,664 Grm. verloren bei 100° C. 0,062 Grm. Wasser.

Der hieraus berechnete Procentgehalt, 9,4 pC., pafst gut zu der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_9\end{matrix}\right\}N_3, JO_2 . S_2O_6 + 4HO.$

		berechnet	gefunden
C_{12}	72	18,8	18,6
H_{16}	16	4,1	4,1
N_3	42	10,9	10,9
J	127	32,9	32,5
S_2	32	8,3	8,3
O_{12}	96	25,6	—
	385	100,0.	

Saures schwefelsaures Pikrammonoxyd,

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_9\end{matrix}\right\}N_3, \left.\begin{matrix}O_3\\HO\end{matrix}\right\} . 2\,S_2O_6. \quad —$$

Aus der absolut-alkoholischen Lösung des Trijodids fällt verdünnte Schwefelsäure das jodfreie Salz als grauweifse flockige Masse. Es wird wiederholt mit absolutem Alkohol gewaschen, und hernach im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es ist in Wasser leicht löslich und setzt sich beim Verdunsten der Lösung in Krystallen ab. Doch erleidet es dabei durch Oxydation eine partielle Zersetzung.

0,3715 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,311 Grm. Kohlensäure und 0,1445 Grm. Wasser.

0,304 Grm. gaben 0,449 Grm. schwefelsauren Baryt (s. S. 8).
0,283 Grm. gaben 29,9 CC. Stickstoff von 0° unter 760^{mm} Druck = 0,0375 Grm. Stickstoff.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	22,5	22,6
H_{13}	13	4,1	4,3
N_3	42	13,1	13,1
S_4	64	20,0	20,2
O_{16}	128	40,3	—
	319	100,0.	

Saures phosphorsaures Pikrammonjoddioxyd,

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3,\ \left.\begin{matrix} JO_2 \\ HO \end{matrix}\right\} . PO_5 + 4\,HO. -$$

Man erhält dieses Salz durch Vermischen einer concentrirten wässerigen Lösung des Trijodids mit wässeriger dreibasischer Phosphorsäure. Es scheidet sich nach einiger Zeit in ähnlichen Krystallen ab, wie das schwefelsaure jodhaltige Salz, und wie dieses auch mit 4 At. Krystallwasser, welche es bei 100° C. verliert.

Die zur nachstehenden Analyse verwandte Substanz ist mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0,350 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,2407 Grm. Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser.
0,356 Grm. verloren bei 100° C. 0,034 Grm. Wasser.

Diese Zahlen stimmen mit obiger Zusammensetzung gut überein.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	18,6	18,6
H_{17}	17	4,4	4,7
N_3	42	10,9	—
J	127	32,9	—
P	32	8,3	—
O_{12}	96	24,9	—
	386	100,0.	

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, in Alkohol und Aether schwer löslich.

Aus der alkoholischen Lösung des Trijodids schlägt Phosphorsäure ebenso wie Schwefelsäure jodfreies Salz nieder, auch hat der Niederschlag grofse Aehnlichkeit mit dem S. 6 beschriebenen sauren schwefelsauren Salz. Er unterscheidet sich von diesem wesentlich durch seine Unlöslichkeit in Wasser. Seine Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

Durch Zusatz von viel Phosphorsäure verwandelt es sich in eine harzige Masse.

Dieser Phosphorsäure enthaltende Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure; aus der Lösung krystallisirt hernach eine salzsäurehaltige Verbindung in prachtvollen atlasglänzenden Nadeln.

In den oben beschriebenen schwefelsauren Salzen läfst sich die Schwefelsäure nicht einfach durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmen, weil stets ein Theil des schwefelsauren Baryts in Auflösung gehalten wird. Die Schwefelsäurebestimmungen sind deshalb auf die Weise ausgeführt, dafs die Substanz mit kohlensaurem Natron gemischt, in einer Röhre im Sauerstoffstrom erhitzt und hernach die Lösung in verdünnter Salzsäure mit Chlorbaryum gefällt wurde.

Mit der Fortsetzung der Arbeit beschäftigt, hoffe ich in nächster Zeit auch einiges über die Substanzen, welche durch Einwirkung von Eisenchlorid und Salpetersäure auf Pikrammoniumtrijodid entstehen, mitzutheilen.

XXV. Ueber die Reduction der Chinasäure zu Benzoësäure und die Verwandlung derselben in Hippursäure im thierischen Organismus.

von *Demselben.*

Schmilzt man Chinasäure mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Jodwasserstoffsäure in ein Glasrohr ein und erhitzt 2 bis 3 Stunden auf 115 bis 120° C., so erstarrt der durch ausgeschiedenes Jod schwarzbraun gefärbte Röhrenінhalt krystallinisch. Die Röhre zeigt beim Oeffnen keine Spannung. Sammelt man die Masse auf einem Filter, wascht einigemal mit destillirtem Wasser aus, löst in Wasser und kocht zur Vertreibung des anhängenden Jods kurze Zeit, so scheidet sich beim Erkalten der hinlänglich concentrirten Lösung Benzoësäure in so eigenthümlichen Formen ab, dafs man versucht ist, sie für einen anderen Körper zu halten. Oft ist es ein Gewebe eigenthümlich baumförmig gruppirter Faden, die das Gefäfs wie Gallerte erfüllen. Bereitet man mit dieser Säure das Kalksalz, so krystallisirt dasselbe wie das der reinen Benzoësäure in den characteristischen atlasglänzenden Nadeln. Die aus dem Salz abgeschiedene Benzoësäure zeigt alle Eigenschaften der reinen Säure, schmilzt bei 121,5°, krystallisirt in denselben Formen, sublimirt unzersetzt, verbreitet dabei den die Benzoësäure characterisirenden Geruch; auch ergab die Analyse Zahlen, welche mit der Zusammensetzung der Benzoësäure übereinstimmen.

0,2405 Grm. unter dem Exsiccator getrocknet gaben 0,607 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	68,9	68,8
H_6	6	4,9	5,1
O_4	32	27,2	—
	122	100,0.	

Bringt man in einer Retorte 2 Aeq. Jod mit einem Aeq. Phosphor zusammen und übergiefst 4 Aeq. des so gebildeten wieder erkalteten rohen Jodphosphors mit 1 Aeq. Chinasäure, welche in so viel Wasser gelöst ist, dafs die Lösung syrupartig erscheint, und erwärmt dann mit einer kleinen Spirituslampe, so tritt bald eine heftige Reaction ein, Ströme von Jodwasserstoff entweichen und Wasser destillirt über. Nach einiger Zeit scheidet das übergehende Wasser Krystalle von Benzoësäure aus, auch der Hals der Retorte bedeckt sich damit. Der Jodphosphor ist zum gröfsten Theil verschwunden und die Reaction ist dann als beendigt anzusehen. Die Temperatur steigt während der ganzen Operation nicht über 140°. Nach dem Erkalten ist der Inhalt der Retorte in eine fettartige, krystallinische Masse verwandelt, welche mit wenig Wasser angerührt und mit Aether geschüttelt wird. Der schwach gelb gefärbte Aether läfst nach dem Verdunsten unreine Benzoësäure in eigenthümlichen kugeligen Formen zurück, welche die Consistenz und das Ansehen eines harten Fettes haben. Uebergiefst man diese mit Wasser und erhitzt zum Sieden, so schmilzt sie zu einem klaren Oel, welches sich allmälig unter Aushauchung eines eigenthümlich sauren Geruchs in Wasser löst, indem es eine geringe Menge einer harzigen Substanz zurückläfst. Diese Lösung scheidet die Benzoësäure ebenfalls nicht gleich in den characteristischen Formen ab. Die ausgeschiedenen rein weifsen Krystalle geben nach dem Trocknen unter dem Exsiccator bei der Analyse immer einen um 1 bis 2 pC. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Durch einfaches Umkrystallisiren läfst sich die Substanz nicht reinigen. Stellt man aber das Kalksalz dar und krystallisirt dasselbe einigemal um, indem man das sich zuerst Ausscheidende jedesmal verwirft, so zeigt die aus diesem abgeschiedene Säure alle Eigenschaften der reinen Benzoësäure.

0,33 Grm. gaben 0,826 Grm. Kohlensäure und 0,1522 Grm. Wasser. Also 68,5 pC. Kohlenstoff und 5,1 pC. Wasserstoff. Die Benzoësäure verlangt 68,9 pC. Kohlenstoff und 4,9 pC. Wasserstoff.

Die Ausbeute*), welche man bei der Reduction der Chinasäure mit Jodphosphor an Benzoësäure erhält, ist nahezu die theoretische. 15 Grm. Chinasäure müfsten der Rechnung nach 9,5 Grm. Benzoësäure geben; sie lieferten 8,5 Grm. davon in dem Zustande, wie sie nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibt.

Betrachtet man die Formeln der Chinasäure und Benzoësäure:

$$\underbrace{C_{14}H_{12}O_{12}}_{\text{Chinasäure}} \qquad \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure,}}$$

so sieht man, dafs die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure eine verschiedene sein kann, dafs sie zunächst spaltend wirken kann, indem sie 6 Atome Wasser von der Chinasäure ablöst und sie in Oxybenzoësäure verwandelt, welche letztere dann zu Benzoësäure reducirt wird. Verläuft die Reaction in dieser Weise, so mufs man auch durch andere spaltende oder wasserentziehende Agentien die Chinasäure direct in Oxybenzoësäure überführen können. Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, ergaben ein negatives Resultat; die Chinasäure konnte mit keinem der bekannteren wasserentziehenden Mittel in obiger Weise verändert werden.

Die Chinasäure kann durch die Einwirkung des Jodwasserstoffs auch so verändert werden, dafs durch den Jodwasserstoff zunächst 8 Atome Sauerstoff aus der Verbindung eliminirt werden, und dafs das ausgeschiedene Jod mit den 6 Atomen Wasserstoff der Verbindung Jodwasserstoff regenerirt.

---

*) Dafs Beziehungen zwischen der Chinasäure und Benzoësäure existiren, ist schon durch frühere Versuche von Wöhler angedeutet, welcher Benzoësäure unter den Destillationsproducten der Chinasäure fand (diese Annalen XLV, 354 und LI, 146).

1) $C_{14}H_{12}O_{12} + 8\,HJ = C_{14}H_{12}O_4 + 8\,HO + 8\,J.$
2) $C_{14}H_{12}O_4 + 8\,J = C_{14}H_6O_4 + 6\,HJ + 2\,J.$

Verläuft die Reaction in dieser Art, so mufs man sie in der ersten Phase einhalten können, wenn man ein Agens hinzubringt, welches die Einwirkung des Jods verhindert. Ich schlofs zu diesem Zweck Chinasäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor *) in ein Rohr ein und erhitzte längere Zeit auf 140°. Es wurde im Laufe der Reaction kein Jod ausgeschieden; die concentrirte Flüssigkeit schied einen ölartigen Körper ab, welcher beim Erkalten der Röhre wie der wässerige Theil krystallinisch erstarrte. Die Untersuchung dieser Substanz ergab in der That einen höheren Wasserstoffgehalt, als die Zusammensetzung der Benzoësäure verlangt. Doch ist sie noch nicht so weit beendigt, dafs ich mich mit Sicherheit darüber aussprechen könnte.

Da sich die Chinasäure mit solcher Leichtigkeit in der Retorte in Benzoësäure verwandeln läfst, lag es nahe zu versuchen, ob dieselbe im thierischen Organismus zu Benzoësäure reducirt und in Hippursäure übergeführt werde.

Ich nahm zu diesem Zweck am Abend 8 Grm. chinasauren Kalk, sammelte den am folgenden Morgen gelassenen Harn, versetzte ihn mit Kalkmilch, kochte auf, filtrirte vom Kalkniederschlag ab, concentrirte das Filtrat durch Eindampfen und versetzte es mit Salzsäure. Es schieden sich so 2,2

*) Ich kann den Zusatz von Phosphor zu Substanzen, welche man mit Jodwasserstoffsäure reduciren will, als eine wesentliche Verbesserung der Methode empfehlen. Ist das Product der Reduction krystallisirbar, so scheidet es sich augenblicklich in ungefärbten Krystallen aus und ist nach einmaligem Umkrystallisiren zur Analyse rein. Durch den Phosphor wird die Einwirkung des Jods auf die organische Substanz völlig verhindert. Ich habe die Güte dieser Verbesserung an verschiedenen durch Jodwasserstoff reducirbaren Körpern, z. B. Traubensäure, Aepfelsäure u. a. erprobt.

Grm. rohe Hippursäure aus; 200 CC. des am Nachmittag gelassenen Harns enthielten noch 1,1 Grm. Hippursäure.

Ein anderer kräftiger Mann nahm am Abend dieselbe Quantität chinasauren Kalk; es fanden sich in seinem Morgenharn 2,7 Grm. Hippursäure. Ein dritter, welcher ebenfalls die Menge Kalksalz am Abend nahm, hatte noch in 300 CC. des am folgenden Nachmittag gelassenen Harns 1,7 Grm. Hippursäure. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs Chinasäure zu den Substanzen gehört, welche im thierischen Organismus in Hippursäure übergeführt werden.

Die Hippursäure wurde analysirt:

0,4275 Grm. gaben 0,9435 Grm. Kohlensäure nnd 0,207 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{18}	108	60,3	60,0
H_9	9	5,0	5,3
N	14	7,8	—
O_6	48	26,9	—
	179	100,0.	

Nachdem die Hippursäure von Zwenger und Siebert*) in dem Heidelbeerkraut in ziemlicher Menge gefunden ist, halte ich es für nicht unwahrscheinlich, dafs sie auch in verschiedenen Gräsern vorkommt, und dafs der grofse Hippursäuregehalt des Harns Gras fressender Kühe von der Chinasäure herrührt.

XXVI. Verhalten der zusammengesetzten Aether gegen Jodwasserstoffsäure;

von *Demselben.*

Leitet man in Gaultheriaöl einen raschen Strom von Jodwasserstoffsäure, so wird dieselbe unter Wärmeentwicklung

*) Diese Annalen CXV, 108.

absorbirt. Nach kurzem Stehen erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Trennt man die Krystalle von dem flüssig gebliebenen Theil und krystallisirt aus Wasser um, so überzeugt man sich leicht, dafs sie nichts als Salicylsäure sind.

0,363 Grm. gaben nach der Verbrennung 0,8083 Grm. Kohlensäure und 0,1450 Grm. Wasser; hieraus berechnen sich 60,7 pC. Kohlenstoff und 4,4 pC. Wasserstoff.

Die Salicylsäure enthält 60,8 pC. Kohlenstoff und 4,3 pC. Wasserstoff. — Erwärmt man die von der Salicylsäure abgegossene Flüssigkeit im Wasserbad, so destillirt eine farblose Flüssigkeit über, welche in allen Eigenschaften mit dem Jodmethyl übereinstimmt.

Das Gaultheriaöl wird also in folgender Weise durch Jodwasserstoffsäure zerlegt:

$$\underbrace{C_2H_3O \,.\, C_{14}H_5O_5}_{\text{salicyls. Methyloxyd}} + HJ = \underbrace{C_2H_3J}_{\text{Jodmethyl}} + \underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure.}}$$

Dieselbe Zerlegung erfährt benzoësaures Methyloxyd. Dem valeriansauren Aethyloxyd konnten nach der Behandlung mit Jodwasserstoff bedeutende Quantitäten Valeriansäure durch Schütteln mit Alkali entzogen werden.

XXVII. Ueber Eugetinsäure, eine neue aus dem Nelkenöl dargestellte Säure;

von Dr. *H. Scheuch.*

Die auffallende Aehnlichkeit, welche die Eugensäure, der Hauptbestandtheil des ätherischen Nelkenöls, in ihren Eigenschaften und chemischem Verhalten mit dem Thymyloxydhydrat (Thymol), sowie mit dem homologen Kresyl- und Phenyloxydhydrat besitzt, läfst erwarten, dafs sie bei Behandlung mit Natrium in einer Kohlensäureatmosphäre sich ähn-

lich verhalten werde, wie Kolbe und Lautemann *) von jenen anderen Verbindungen unlängst nachgewiesen haben. Fafst man rein empirisch das Zusammensetzungsverhältnifs ins Auge, in welchem das Thymyloxydhydrat zu der Eugensäure steht, so erkennt man, dafs die Eugensäure bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen 2 Atome Wasserstoff weniger und 2 Atome Sauerstoff mehr enthält, als das Thymyloxydhydrat:

Thymyloxydhydrat $C_{20}H_{14}O_2$
Eugensäure $C_{20}H_{12}O_4$.

Da die aus dem Thymyloxydhydrat durch Behandlung mit Natrium im Kohlensäurestrom hervorgehende Thymotinsäure nach der Formel $C_{22}H_{14}O_6$ zusammengesetzt ist, so müfste aus der Eugensäure bei gleicher Behandlung eine Säure von der Zusammensetzung : $C_{22}H_{12}O_8$ hervorgehen. Ich habe es auf den Rath des Herrn Professor Kolbe unternommen, die Eugensäure in dieser Richtung zu untersuchen.

Im Verlaufe dieser Untersuchung überzeugte ich mich, dafs die nach dem gewöhnlichen Verfahren (nämlich durch Kochen des Nelkenöls mit überschüssiger Natronlauge zur Vertreibung des darin vorhandenen Kohlenwasserstoffs, Fällen mit Salzsäure und Rectification des ausgeschiedenen, wiederholt mit Wasser geschüttelten Oeles) gereinigte Eugensäure noch nicht ganz rein ist, sondern noch Salicylsäure aufgelöst enthält. Ihre Anwesenheit in dem rohen Nelkenöl läfst sich leicht nachweisen, wenn man dasselbe mit einer wässerigen, ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak schüttelt, die wässerige Salzlösung von dem Oel möglichst gut trennt und hernach, unter öfterer Erneuerung des verdampfenden kohlensauren Ammoniaks durch Eintragen von kleinen Stückchen des Salzes, durch Erhitzen concentrirt, und die von noch ausgeschiedenem Oel schliefslich abfiltrirte klare

*) Diese Annalen CXV, 201 ff.

Flüssigkeit mit Salzsäure genau neutralisirt. Bei hinreichender Concentration sieht man sofort Salicylsäurekrystalle sich ausscheiden; bei gröfserer Verdünnung erkennt man die Anwesenheit dieser Säure leicht aus der tiefvioletten Farbe, welche ein Tropfen Eisenchloridlösung darin hervorbringt.

Da ich vermuthete, dafs die Salicylsäure theilweise in Form eines Aethers in dem Nelkenöl vorhanden sei, so habe ich die durch anhaltendes Kochen des Nelkenöls mit Natronlauge von dem Kohlenwasserstoff befreite, und hernach durch verdünnte Salzsäure gefällte rohe Eugensäure, worin nun die vorher ätherificirte Salicylsäure aufgelöst enthalten war, wiederholt und so oft mit neuen Mengen kohlensaurer Ammoniaklösung geschüttelt, bis zuletzt keine Salicylsäure mehr davon ausgezogen wird, wovon man sich auf die vorhin angegebene Weise mittelst Eisenchlorid leicht überzeugt.

Um die Trennung der wässerigen Salzlösung von dem damit geschüttelten Oel möglichst gut und ohne zu grofsen Zeitverlust zu bewirken, stellt man den die trübe Mischung enthaltenden Cylinder in ein hohes Gefäfs mit kaltem Wasser, und erhitzt dieses dann bis nahe zum Sieden. Hierbei trennen sich die beiden Flüssigkeiten, und die untere klare wässerige Schicht läfst sich durch einen Heber oder durch Aufsaugen leicht von dem obenauf schwimmenden Oel trennen. Ich habe aus dieser alkalischen, durch Eindampfen concentrirten Salzlösung durch Fällen mit Salzsäure, Schütteln mit Aether und Umkrystallisiren der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Substanz aus wenig siedendem Wasser eine hinreichende Menge reiner Salicylsäure erhalten, um die Identität auch durch die Analyse festzustellen.

0,355 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom, 0,7915 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	60,9	60,9
H_6	6	4,3	4,5
O_6	48	34,8	—
	138	100,0.	

Die von der Salicylsäure so befreite dunkel gefärbte Eugensäure wird zunächst wiederholt mit reinem Wasser geschüttelt, darauf mechanisch so viel wie möglich vom Wasser befreit und destillirt. Zuerst geht unter einigem Stofsen Wasser über, worauf die Siedetemperatur rasch steigt. Wenn dieselbe nahezu 250° C. erreicht hat und die Siedetemperatur anfängt constant zu bleiben, wird die Vorlage gewechselt. Was nun übergeht, ist reine Eugensäure. Mit diesem Producte sind die nachfolgenden Versuche angestellt.

In etwa 50 Grm. dieses Oeles, welche sich in einer geräumigen mit Kühlapparat verbundenen tubulirten Retorte befanden, habe ich in kleinen Antheilen nach und nach 3 Grm. Natrium unter beständigem Durchleiten eines raschen Stroms trockener Kohlensäure eingetragen. Die letzten Stücke Natrium lösen sich langsam und schwieriger, und es mufs daher das Oel zuletzt erwärmt werden. Das Erwärmen mufs jedoch mit einiger Vorsicht geschehen, weil, wenn die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade mit Natrium gesättigt ist, sie durch zu starkes Erwärmen leicht eine weitergehende Zersetzung erfährt. Aus diesem Grunde ist es auch nicht räthlich, eine relativ gröfsere Menge Natrium als angegeben anzuwenden.

Das Product erstarrt beim nachherigen Erkalten zu einer festen Masse, welche, aufser unzersetzter freier Eugensäure, eugenoxydkohlensaures Natron : $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_3 \\ NaO \end{matrix}\right\} . C_2O_4$ und das isomere Natronsalz der gebildeten neuen Säure enthält, welche ich *Eugetinsäure* nenne, nämlich : $NaO . (C_{20}H_{11}O_4)[C_2O_2]O$.

Um hieraus die Eugetinsäure abzuscheiden, wird der erkaltete Retorteninhalt mit Wasser übergossen, durch Ein-

tauchen der Retorte in heifses Wasser erhitzt und in kleinen Antheilen mit Salzsäure versetzt, bis Alles flüssig geworden ist und die Masse deutlich sauer reagirt. Durch die Salzsäure wird das eugenoxydkohlensaure Natron unter Kohlensäureentbindung in Chlornatrium und Eugensäure zersetzt, welche sich in grofser Menge als Oel abscheidet. Dieselbe hält zugleich die aus dem eugetinsaure Natron abgeschiedene Eugetinsäure in Lösung.

Die Trennung dieser Säure von dem Oel geschieht gerade so, wie vorhin von der Salicylsäure angegeben ist, durch wiederholtes Schütteln mit wässerigem kohlensaurem Ammoniak, Eindampfen dieser wässerigen Lösung unter öfterem Zusatz von festem kohlensaurem Ammoniak, Ansäuern der concentrirten klar filtrirten Flüssigkeit mit Salzsäure, Schütteln mit Aether und Umkrystallisiren der nach Verdampfen der ätherischen Lösung zurückbleibenden krystallinischen Substanz aus siedendem Wasser, wenn es nöthig ist mit Zusatz von etwas eisenfreier gereinigter Thierkohle.

Die Eugetinsäure krystallisirt beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in langen dünnen farblosen Prismen aus. Sie schmilzt bei 124° C., ist in kaltem Wasser sehr wenig, viel leichter in heifsem Wasser löslich; von Alkohol und Aether wird sie reichlich aufgenommen. Ihre Lösungen reagiren schwach sauer.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gab folgendes Resultat.

0,2065 Grm. mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,4805 Grm. Kohensäure und 0,110 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C_{22}	132	63,5	63,4
H_{12}	12	5,8	5,9
O_8	64	30,7	—
	208	100,0.	

Die Eugetinsäure hat demnach ganz die erwartete Zusammensetzung. — Offenbar ist die Eugensäure die Oxyverbindung des noch unbekannten, zwei Atome Wasserstoff weniger als das Thymol enthaltenden Oxydhydrats : $HO.(C_{20}H_{11})O$, und steht zu diesem in gleicher Beziehung wie Oxyphensäure zur Phenylsäure. Betrachtet man sie in diesem Sinne nach der Formel : $HO.(C_{20}H_{11}O_2)O$ zusammengesetzt, so erklärt sich die Bildung der Eugetinsäure unter obigen Verhältnissen leicht aus folgender Gleichung :

$$\underbrace{HO.(C_{20}H_{11}O_2)O}_{\text{Eugensäure}} + Na + [C_2O_2]O_2 = \underbrace{NaO.(C_{20}H_{11}O_4)[C_2O_2]O}_{\text{eugetinsaures Natron.}} + H$$

Die Eugetinsäure stimmt auch darin mit der Thymotinsäure und den dieser homologen Säuren überein, dafs sie beim Erhitzen wieder in die beiden Verbindungen zerfällt, aus denen sie entstanden ist, nämlich in Kohlensäure und Eugensäure. — Wie jene wird sie in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid intensiv, und zwar fast genau wie die Thymotinsäure tief königsblau gefärbt. Durch diese Färbung lassen sich die kleinsten Quantitäten davon entdecken, und leicht auch der Zeitpunkt bestimmen, wo die mit Natrium und Kohlensäure behandelt gewesene Eugensäure durch Schütteln mit kohlensaurem Ammoniak von Eugetinsäure ganz befreit ist.

Die Ausbeute von Eugetinsäure ist immer sehr gering, und ich habe defshalb Salze derselben nicht untersucht.

XXVIII. Ueber Umwandlung der Schleimsäure in Adipinsäure. Vorläufige Notiz;

von *Alexander Crum-Brown.*

Der grofse Sauerstoffgehalt der Schleimsäure läfst vermuthen, dafs diese Säure zur Classe der Oxysäuren gehört,

und dafs sie eben so wie die Weinsäure durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure zu einer sauerstoffärmeren Säure reducirbar sein möchte. Wenn es gelänge, der Schleimsäure auf diese Weise 8 Atome Sauerstoff zu entziehen, so würde eine Säure resultiren von der Zusammensetzung der im reinen Zustande bis jetzt noch unbekannten Adipinsäure, und würde man die Schleimsäure dann vielleicht als Tetraoxyadipinsäure betrachten dürfen.

$$2\,HO\,.\,(C_8H_8)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2 \quad \text{Adipinsäure}$$

$$2\,HO\,.\,C_8\left\{\begin{matrix}H_4\\(HO_2)_4\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2 \quad \text{Schleimsäure.}$$

Ich habe in der Absicht, hierüber Aufschlufs zu erhalten, auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe einige Versuche angestellt, von deren Ergebnifs ich vorläufig hier eine kurze Notiz gebe.

Frisch dargestellte Schleimsäure wurde in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre 20 Stunden lang mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich eine reichliche Menge Gas, welches sich als fast reine Kohlensäure auswies; der flüssige Inhalt der Röhre wurde mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt; aus der vom Jodblei und phosphorigsaurem Bleioxyd abfiltrirten Lösung wurde nur wenig eines löslichen Bleisalzes erhalten, welches nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine saure Flüssigkeit lieferte, woraus sich beim Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure die Säure in Krystallen absetzte. Durch Umkrystallisiren gereinigt, erhielt ich sie in weifsen zarten Schuppen. Sie schmilzt bei 145° C. und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen, ohne Rückstand zu hinterlassen. Sie bildet mit den Alkalien, alkalischen Erden, Blei und Kupfer lösliche Salze. Die Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Eisenchlorid röthlich, durch salpetersaures Silberoxyd weifs gefällt.

Ich habe von dem Silbersalze eine Silberbestimmung gemacht.

0,2613 Grm. gaben 0,157 Grm. Silber, 60,08 pC. entsprechend.

Aus der Zusammensetzung des adipinsauren Silberoxyds:

$2\,AgO \cdot C_{12}H_8O_6$ berechnen sich 60,0 pC. Silber.

Hiernach scheint es, dafs die Schleimsäure durch Jodwasserstoff zu Adipinsäure reducirt wird.

Ich habe bis jetzt verhältnifsmäfsig immer noch wenig davon bekommen, vielleicht weil sie bei ihrer Bildung eine weitere Zersetzung erfährt, woraus sich zugleich das Auftreten der grofsen Menge Kohlensäure erklären würde.

Ueber das salpetrigsaure Ammoniak der Atmosphäre und dessen Entstehung;

von *E. Bohlig* in Coburg.

Nachdem die neuere Chemie durch die gründlichen Forschungen v. Liebig's und vieler Anderen dem atmosphärischen Ammoniak als unmittelbare Pflanzennahrung ähnliche Wichtigkeit beilegen mufs, wie sie der Kohlensäure längst schon zuerkannt wird, bleibt es fraglich, ob dieses Ammon in so geringer und schwankender Menge der Atmosphäre beigemengt sei, wie die bekannten Analysen erweisen. Abgesehen von örtlichen Einflüssen sowie von denjenigen der Temperatur und Jahreszeiten, kann aber dieser Ammongehalt kaum in verhältnifsmäfsig weiteren Grenzen sich bewegen als jener genau ermittelte der Kohlensäure, und dort wie hier mufs zwischen Verbrauch und Wiederbildung dieselbe Beziehung und nachweisbare Regelmäfsigkeit obwalten.

Ist, wie nicht zu verkennen, die ungeheuere Verdünnung des atmosphärischen Ammons ein Hindernifs seiner genauen quantitativen Ermittelung, insofern die grofsen zu verarbeitenden Luftmengen eine vollständige Absorption bedeutend erschweren, so liegt meiner Ueberzeugung nach ein noch gröfserer Uebelstand in der Meinungsdifferenz, welche zur Zeit selbst über das qualitative Vorkommen des Ammoniaks bei den verschiedenen Autoren besteht, Ansichten, deren weit auseinandergehende Richtung der Uebereinstimmung quantitativer Analysen nur hinderlich sein müssen.

Während z. B. Boussingault und Andere aus ihren Untersuchungen den Schlufs ziehen, die atmosphärische Luft und deren Niederschläge enthalten neben salpetersaurem Ammoniak stets überschüssiges kohlensaures Salz derselben Basis, gewinnt in der neuesten Zeit durch unermüdliche Forschungen Schönbein's die Bildung der Stickstoffsäuren mittelst Ozons in der Stickstofffrage mehr und mehr Bedeutung. Ja in einer Analyse Barral's, auf der Sternwarte zu Paris angestellt, fand dieser Chemiker in jener Luft stets mehr Salpetersäure als Ammoniak (Reichardt's Agriculturchemie, 1861).

Angesichts dieser divergirenden Angaben können sichere Schlüsse von allgemeiner Gültigkeit zur Zeit nicht gezogen werden; es ist selbst schwierig, sich ein richtiges Bild über das qualitative Vorkommen der Ammonsalze in normaler Luft zu verschaffen. Erst wenn zahlreichere Beobachtungen von den verschiedensten Seiten her bekannt werden, läfst sich das Normale vom Zufälligen unterscheiden.

Es mag mir defshalb gestattet sein, meine zahlreichen Beobachtungen und Versuche, welche seit beinahe einem Jahre und natürlich unter den verschiedenartigsten Witterungsverhältnissen mit Regenwasser und atmosphärischer Luft angestellt wurden, hier mitzutheilen.

Es geht aus denselben mit Bestimmtheit Folgendes hervor:

I. Normale atmosphärische Luft und Nebeneinflüssen fern gehaltenes Regenwasser enthalten nie kohlensaures, sondern salpetrigsaures Ammoniak.

II. Letztgenanntes Salz entsteht ursprünglich überall da, wo Ozon mit Stickstoff resp. mit atmosphärischer Luft zusammentrifft, ebenso bei jeder Verbrennung in freier Luft.

Nach Beendigung meiner Versuchsreihe erst gelangte ich durch die Güte des Freiherrn v. Liebig in den Besitz der neuesten Literatur über Schönbein's Forschungen auf diesem Gebiete, nach welchen der Nachweis des salpetrigsauren Ammons in Luft und Regenwasser schon ein halbes Jahr früher geführt ist; ich werde daher meine Untersuchungen nur so weit ausführlicher mittheilen, als sie vielleicht wünschenswerthe Bestätigung Schönbein'scher Angaben oder letzteren widersprechende Thatsachen einschliefsen.

Das empfindlichste Reagens auf freies und kohlensaures Ammon ist, directen Versuchen zufolge, Quecksilberchlorid, indem eine Flüssigkeit, die auch nur $^1/_{200000}$ jener Basis enthält, mit diesem Reagens noch eine deutliche weifse Trübung hervorbringt. Bis zu derselben Grenze lassen sich Ammonsalze nachweisen, wenn der betreffenden Flüssigkeit etwas Aetzkali zugesetzt wird. Da es sich bei diesen Untersuchungen besonders darum handelte, zu entscheiden, ob das Ammoniak des Regenwassers und der Luft an Kohlensäure oder eine stärkere Säure gebunden sei, so wandte ich statt des Aetzkali's stets reines kohlensaures Kali an. Versetzt man etwa 40 CC. völlig ammonsalzfreies Wasser (manche Quellwasser sind es, nie aber die ohne die gröfste Vorsicht bereiteten destillirten) mit 5 Tropfen einer Sublimatlösung von $^1/_{30}$ Gehalt, so bleibt das Gemisch nach weiterem Zusatz von eben-

soviel Tropfen einer Lösung (1 : 50) von reinstem kohlensaurem Kali bei Luftabschlufs tagelang vollkommen wasserhell. Gröfsere Mengen beider Salze sind zu vermeiden, wenn nicht sich ausscheidendes Quecksilberoxyd die Deutlichkeit der Reaction beeinträchtigen soll.

Es wurden nun Proben Regenwassers von jedem der häufigen Regen des letzten Jahres vorerst mit Quecksilberchlorid versetzt. In keinem einzigen Falle konnte auch nach tagelangem Stehen die geringste Reaction bemerkt werden. Ebenso zeigte sich das erste Destillat gröfserer Mengen dieses Wassers nicht im Geringsten ammonhaltig, auch wenn die Abkühlung aufs Sorgfältigste geschah. Alle diese Proben gaben aber mit dem vorerwähnten Ammonsalz-Reagens (kohlensaures Kali und Quecksilberchlorid) milchige Trübung bis starken Niederschlag von Amido-Quecksilberchlorid.

Dieses constante Verhalten, was jedes normale Regenwasser ohne Ausnahme zeigte, beweist die Abwesenheit freien resp. kohlensauren Ammons aufs Deutlichste.

Die Angaben der chemischen Lehrbücher, als ob bei Destillation von Regenwasser das erste zu verwerfende Destillat kohlensaures Ammon enthalte, sind defshalb nur dann begründet, wenn dem zu destillirenden Wasser Kalktheilchen beigemischt sind, wodurch freies Ammon erzeugt wird, welches mit den ersten Dämpfen übergeht. Dafs unter Umständen Regenwasser, z. B. nach anhaltender Trocknifs, selbst schon kohlensauren Kalk suspendirt enthalten könne, ist leicht zu denken. Eben so nahe liegt es, dafs der sogenannte Kesselstein einer alten Destillirblase alle Bedingungen der Zersetzung des Regenwassers vereinigt.

Die Nachweisung der im Regenwasser an Ammon gebundenen Säure, welche ich beim Beginn meiner Versuche

für Salpetersäure hielt und als welche sie in einem eben erschienenen Werke noch ausgegeben wird (v. Gorup-Besanez, 1862), konnte keine Schwierigkeit mehr bieten, seitdem das Schönbein'sche Reagens von Jodkaliumkleister in Verbindung mit Schwefelsäure und Zink die kleinsten Mengen eines Nitrates, Nitrits oder beide neben einander nachzuweisen ermöglicht.

Die Empfindlichkeit dieses Reagens ist aufserordentlich grofs, wenn auch hinter jener des Quecksilberchlorids auf Ammon weit zurückstehend, da in einer Lösung eines Ammonnitrats oder -Nitrits die Basis auch deutlich noch da erkannt wird, wo die Säurereaction längst der Wahrnehmung entgangen ist.

Zahlreiche Versuche mit Regenwasser stellten heraus, dafs letzteres stets nur salpetrigsaures Ammon enthält; denn jedes im Freien gesammelte Wasser, mit Jodkaliumkleister und etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, bläute sich nach kürzerem oder längerem Stehen, welche Reaction bei Zinkzusatz in keinem der beobachteten Fälle stärker wurde. Da Schönbein diese Beobachtung, wie ich erst jetzt erfahre, (Verhandlungen der naturf. Gesellschaft in Basel, April 1862) schon ein Jahr zuvor machte, so mögen diese meine unabhängigen Versuche als Bestätigung jener dienen.

Eine eigene Erscheinung, welche anfangs der Annahme, das Regenwasser enthalte nur salpetrigsaures Ammon, hinderlich schien, dürfte noch Erwähnung verdienen.

Kocht man normales Regenwasser nach sorgfältiger Filtration kurze Zeit, so treten nach dem Erkalten Ammoniak- und Salpetrigsäure-Reaction in ungeschwächtem Grade wieder ein, und im Dampfbad bei 100° C. kann, wenn Aufkochen vermieden wird, bis zum dritten Theil und weiter eingeengt werden, ohne Verlust an Ammonnitrit; erst beim weiteren Erhitzen bei derselben Temperatur wurde dieses vollständig

zersetzt. Allein eine sorgfältige Prüfung mit chemisch reinem salpetrigsaurem Ammon in ähnlicher Verdünnung verhält sich analog, und die bekannte Zersetzbarkeit bezieht sich auf concentrirtere Lösung; nur eine solche zerfällt noch unterhalb der Siedhitze in Stickstoff und Wasser.

Das ganz andere Verhalten einer Ammonnitratlösung, welche kochend bis zur Trockne ohne Verlust gebracht werden kann, giebt eine einfache Trennung an die Hand, mittelst welcher ich mich überzeugt habe, dafs das Regenwasser im normalen Zustande einzig und allein das Ammonnitrit gelöst enthält.

Nach diesen Ergebnissen konnte ich nicht mehr im Zweifel sein, dafs die atmosphärische Luft als constante Stickstoffverbindung gleichfalls nur das Ammoniak*nitrit* enthalten könne, dessen Nachweisung auf dem gewöhnlichen Wege der Absorption viel Schwierigkeit bot.

Als etwa 20 Cub.-Fufs atmosphärische Luft durch wenig eines reinsten Wassers gestrichen waren, gelang es zwar stets, die Abwesenheit jeder Spur kohlensauren Ammons und die alleinige Gegenwart eines Ammonsalzes darzuthun, allein die Reaction auf Salpetrigsäure lag jenseits der Grenze möglicher Wahrnehmung.

Erst als ich den natürlichen Regen nachahmend höchst reines Wasser in äufserst dünnem Strahl auf einen langen, sorgfältigst gewaschenen Papierstreifen fallen liefs, welcher, in freier Luft hängend, das angesogene Wasser tropfenweise in eine untergestellte Schale führte; erst nach dieser ungeheueren Berührungsfläche des Wassers mit atmosphärischer Luft wurde aus dieser hinreichend salpetrigsaures Ammon condensirt, dafs in dem abgeflossenen Wasser Säure und Basis deutlich nachzuweisen waren. Die Resultate der zahlreichen Versuche waren *qualitativ* immer dieselben, ob die Untersuchungen bei hellem Wetter oder bedecktem Himmel,

nach Gewitter oder andauerndem Landregen unternommen wurden.

Diese Thatsachen geben die beste Erklärung für eine oft störende Erscheinung ab, welche ich schon länger beobachtet hatte. Destillirt man nämlich Quellwasser, das völlig frei von Ammonsalzen ist, so giebt noch vor dem vollständigen Sieden des Blaseninhalts das erste Destillat stets geringe Trübung mit Quecksilberchlorid und kohlensaurem Kali; diese Reaction schwindet bei lebhafter Destillation, tritt aber auf einige Augenblicke von Neuem ein, sobald das Feuer etwas zurückgegangen war und wieder angefacht wird.

Die in den Apparat eintretende Luft, deren salpetrigsaures Ammon von den Wasserdämpfen gelöst und mit diesen wieder condensirt wird, ruft, wie leicht zu denken, alle diese Reactionen mit dem höchst empfindlichen Reagens hervor.

Nach Schönbein's neuesten Forschungen könnte man geneigt sein, genannte Erscheinung anders zu erklären; doch sind die Thatsachen dieses Forschers selbst, wie ich experimentell nachweisen werde, mit jener gegebenen Erklärung vereinbar.

Die Angaben Schönbein's, dafs Wasserdampf und Stickstoff sich unmittelbar zu salpetrigsaurem Ammoniak zusammenlegen können, schienen mir schon aus dem Grunde zweifelhaft, als genannter Forscher alle seine als beweisend hingestellten Verdampfungsversuche mit unbegrenzten Luftmengen angestellt und dabei auf die Präexistenz von Ammoniaknitrit in derselben keinerlei Rücksicht genommen hat. Aus meinen früheren und zahlreichen Versuchen, dieses Salz in der Atmosphäre zu bestimmen, wufste ich aber, dafs dessen Gehalt je nach Witterungsverhältnissen aufserordentlichen Schwankungen unterworfen ist. Ich will nur anführen, dafs

bei oben angegebenem Versuch mit dem Papierstreifen durch wiederholtes Aufgiefsen das abgeflossene Wasser durch Verdampfen öfters auf $^1/_6$ der ursprünglichen Menge reducirt war, ohne die geringste Reaction auf Salpetrigsäure zu geben, z. B. nach wochenlangem Landregen, während zu anderen Zeiten bei freundlichem Wetter das einmal abgeflossene Wasser deutlich reagirte, auch wenn die verdampfte Menge kaum zu bemerken war. Es konnte daher nichts Auffälliges für mich haben, wenn manche Versuche Schönbein's, anscheinend unter denselben Verhältnissen angestellt, oft negative Resultate ergaben.

Meiner Ansicht nach können sichere Schlüsse über Nitritbildung beim Verdampfen des Wassers nicht eher gezogen werden, als bis es gelingt, die betreffenden Versuche in einer Atmosphäre anzustellen, deren ursprüngliches Ammonnitrit auf geeignete Weise entfernt worden ist.

Da das schon oft angeführte Ammonsalz-Reagens (kohlensaures Kali und Quecksilberchlorid) dem Schönbein'schen (Curcuma — Salzsäure) an Empfindlichkeit weit voransteht, so durfte ich erwarten, dafs Verdampfungsversuche mit verhältnifsmäfsig geringen Luftmengen dennoch beweisende Ergebnisse liefern würden.

Ich habe in einem Destillirapparat reines Wasser zum Sieden erhitzt und vor und während der Destillation Luft in einem ziemlich starken Strome durchgeleitet, welche durch concentrirte Schwefelsäure und ein langes mit Aetzkali gefülltes Rohr gegangen und von allem salpetrigsaurem Ammoniak befreit war.

Als bei Temperaturen von 12 bis 100° C. etwa 50 CC. Destillat erhalten und über 3 Cubikfufs also gereinigter Luft den Apparat passirt hatten, wurde erkalten gelassen und geprüft.

Das Destillat wie der geringe Rückstand in der Retorte reagirte vollkommen neutral, gab mit Quecksilberchlorid und kohlensaurem Kali nicht die geringste Trübung, eben so mit Jodkaliumkleister und Schwefelsäure nicht die leiseste Spur einer Färbung. Berücksichtigt man, dafs unter gegebenen Verhältnissen Wasserdämpfe bei jedem innerhalb 12 und 100° liegenden Temperaturgrade mit viel Luft in Berührung und inniger Mischung gestanden haben, so dürften die Schönbein'schen Phänomene darin, dafs Wasserdampf und Stickstoff mit oder ohne Vermittelung des Sauerstoffs Ammoniaknitrit erzeugen, eine hinreichende Erklärung nicht finden.

Der eben beschriebene Versuch wurde nun in der Weise wiederholt, dafs während der Destillation atmosphärische Luft direct und in geringerer Menge eingeleitet wurde. Das Destillat wie auch der Rückstand in der Retorte zeigte die Ammonsalzreaction augenfälligst, wenn auch die Nachweisung der Säure direct nicht gelang, aus schon angeführten Gründen geringerer Empfindlichkeit des Säurereagens.

Von der Richtigkeit meiner Beobachtungen kann man sich leicht durch folgendes Experiment überzeugen.

In einen reinen scharf ausgetrockneten Literkolben giebt man circa 50 CC. reinstes Wasser, verschliefst denselben hermetisch mit einem zwei Glasröhren tragenden Korke; die eine derselben reicht bis auf den Boden des Kolbens und steht in Verbindung mit mehreren Woulf'schen Flaschen (concentrirte Schwefelsäure) und einem (Aetzkali haltenden) Glasrohre, während die andere unterhalb des Korkes mündet und nach oben mit der freien Luft communicirt. Man kocht nun den Kolbeninhalt stark und anhaltend, bis die atmosphärische Luft aus dem Dampfrohr entwichen, schliefst letzteres sorgfältig und läfst auf die umgebende Temperatur erkalten. Das rückständige Wasser giebt mit Quecksilberchlorid und

kohlensaurem Kali keinerlei Reaction, wohl aber dann, wenn während des Erkaltens atmosphärische Luft direct eintritt.

Obgleich ich meine Versuche über diesen höchst interessanten Gegenstand nicht als geschlossen betrachte, so dürften schon jetzt bescheidene Zweifel an der Richtigkeit der Schönbein'schen Theorie gerechtfertigt erscheinen, abgesehen davon, dafs dieser Bildungs- und Zersetzungsweise innerhalb nur weniger Temperaturgrade kein Analogon zur Seite steht. Schwer einzusehen ist ferner, wie in freier Luft verdampfendes Wasser dieses Ammoniaknitrit im Rückstand anhäufen könne, wenn man nicht eine gleichzeitige Condensation zu Hülfe nehmen will.

Folgender Versuch mag zeigen, dafs diese Schönbein'sche Beobachtung ungezwungen sich erklären läfst, wenn man die Präexistenz des Ammoniaknitrits in der Luft nicht übersieht. Im Besitze eines absolut reinen kohlensauren Kali's, dessen Darstellung ich später im Grofsen in die Hand nehmen werde, wurden 5 Grm. dieses Salzes mit reiner verdünnter Essigsäure genau neutralisirt und die Flüssigkeit mit dem empfindlichen kohlensauren Kali-Quecksilber versetzt, wobei nicht die leiseste Trübung erfolgte; ebenso war mit Jodkaliumkleister u. s. w. in derselben Menge nicht die Spur einer Bläuung zu bemerken, auch nicht bei Zinkzusatz.

Dieselbe Menge von diesem kohlensaurem Kali liefs ich in einer kleinen Porcellanschale in freier Atmosphäre zerfliefsen; die Prüfung ergab sehr deutliche Ammonreaction sowie Bläuung mit Jodkaliumkleister u. s. w.

In diesem Falle ist nun selbstverständlich von keiner Verdampfung die Rede, sondern die Wasserdämpfe der atmosphärischen Luft nebst deren vorgebildetem Ammoniaknitrit wurden einfach condensirt.

Wäre es eine erwiesene Thatsache, dafs gewöhnlicher Stickstoff mit den Elementen des Wassers Ammoniaknitrit

erzeugen könne, so müfste nach diesem Versuche richtiger geschlossen werden : nicht bei dem Uebergang eines niederen Aggregatzustandes der betreffenden Körper in einen höheren, also von Wasser in Dampf, sondern umgekehrt, bei den regressiven Aggregatübergängen, von Dampf zu Wasser, entstehe dieses Salz. Dafs die öfters beträchtlichen Mengen salpetriger Säure im Aetzkali auf einem absichtlichen Zusatz von Salpeter beruhen, ist bekannt, und von sechs Sorten käuflichen Aetzkali's fand ich nur eine völlig frei, die übrigen so nitrithaltig, dafs Jodkaliumkleister von einigen Grammen schon aufs Tiefste gebläut bis gefällt wurde.

Wenn Schönbein am Ende eines jeden Experimentes anführt, dafs dieselben unter sonst gleichen Umständen nicht von gleich günstigen Resultaten begleitet gewesen seien, so scheint eben der Hauptfactor, die nöthige Luftmenge und deren wechselnder Gehalt an Ammoniaknitrit, nicht in Rechnung gesetzt zu sein. Das Gelingen dieser Verdampfungsversuche hängt nicht von einigen Wärmegraden ab. Die Versuche gelingen zu derselben Zeit und Witterung gleich gut mit Dampf von jeder Temperatur unter 100° C., wenn für den nöthigen Luftzutritt gesorgt ist. Auch läfst sich nicht annehmen, dafs Wasserdampf in Berührung mit Stickstoff nur in *statu nascenti* Ammoniaknitrit erzeuge.

Läfst man aus einem engen Dampfrohr reinen Wasserdampf in eine grofse mit gewöhnlicher Luft gefüllte Flasche strömen, so hat das in derselben condensirte Wasser alle Eigenschaften einer höchst verdünnten Lösung von Ammonnitrit; ein Mehr oder Weniger hängt ausschliefslich von den jeweiligen Witterungsverhältnissen ab. Es müfste mithin der schon gebildete Wasserdampf dieselbe Affinität zum Stickstoff besitzen, wie derjenige, welcher in *statu nascenti* mit letzterem in Berührung ist.

Nach diesen Thatsachen, deren Bestätigung von anderer Seite nicht ausbleiben kann, dürfte wenig Hoffnung bleiben, die Entstehung des Ammoniaknitrits, der Stickstoffnahrung der Pflanzen, durch die Schönbein'sche Theorie erklärt zu sehen; es mufs vielmehr angenommen werden, dafs das durch Ozon in atmosphärischer Luft gebildete, sowie neben Verbrennungs- und Verwesungsprocessen erscheinende Ammoniaknitrit dem Bedarf der Pflanzenwelt vollkommen entspricht.

Mittelst eines Stromes ozonisirter Luft, welche ich durch wenig Wasser leitete, erhielt ich Lösungen, welche die Eigenschaft des Ammonnitrits in hohem Grade besafsen, wodurch es sehr wahrscheinlich wird, dafs die Pflanzenwelt selbst, und zwar durch den ausgeathmeten ozonisirten (?) Sauerstoff, ihre Nahrung bereitet.

Es wurden ferner Verbrennungsversuche mit Wasserstoff, Leuchtgas und Spiritus in der Weise vorgenommen, dafs eine kleine Lampe, mit dem betreffenden Medium gefüllt, unter einer hohen Glasglocke brannte; der obere Theil der letzteren stand mit mehreren Woulf'schen Flaschen reinsten Wassers und einem Aspirator in Verbindung, so dafs in dem Mafse, als die Verbrennungsluft die Absorptionsgefäfse passirte, freie atmosphärische Luft von unten her in den Verbrennungsraum eintrat.

Das Absorptionswasser war nach dem Verbrennen einiger Gramme Materials so reich an Untersalpetersäure, dafs es deutlich sauer reagirte und Jodkaliumstärke aufs Tiefste bläute. Ammoniakreaction in Spuren war nur hie und da zu bemerken, deutlich indessen stets in dem aus der Glocke in die Schale rinnenden Wasser.

Ich halte dafür, dafs auch hier die geringe Menge Ammoniaknitrit, welche sich der sauren Flüssigkeit beigemischt fand, nicht aus Wasserdampf und Stickstoff erzeugt worden ist, sondern einfach aus der atmosphärischen Luft condensirt

wurde, welcher ja während des Versuchs ungehinderter Zutritt gestattet war. Verbrennungsversuche in der Weise angestellt, dafs nur solche atmosphärische Luft in den Verbrennungsraum gelangen kann, die auf oben angegebene Vorsicht von ihrem ursprünglichen Ammoniaknitrit befreit ist, würden auch hierüber bald sicheren Aufschlufs geben; doch mufs ich Untersuchungen hierüber, sowie über eine einfache Methode der quantitativen Ermittelung des atmosphärischen Ammoniaknitrits mittelst Wasserdampf, weiteren Versuchen vorbehalten.

Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung.

Herr Bohlig hat die Fragen, um die es sich hier handelt, wie es uns scheint, nicht vom richtigen Gesichtspunkt aufgefafst; es kommt hier vor Allem nicht eine Theorie in Betracht, welche Professor Schönbein aufgestellt, sondern nur gewisse Thatsachen, die er entdeckt hat, und in Beziehung auf diese stehen seine Angaben nicht im mindesten Widerspruch.

Die erste und wichtigste Entdeckung Schönbein's und die Grundlage seiner späteren Versuche ist die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft; schon im Jahr 1845 wurde von ihm in einer academischen Festrede angegeben, dafs bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, Fetten u. s. w. in atmosphärischer Luft eine oxydirende Materie zum Vorschein komme, welche die Indiglösung zu zerstören, den Jodkalium-Stärkekleister zu bläuen und noch andere Oxydationswirkungen hervorzubringen vermöge; die eigentliche Natur derselben wurde von ihm damals nicht erkannt und unentschieden gelassen, ob die oxydirenden Wir-

kungen der salpetrigen Säure, oder einem anderen Körper angehörten. Eine noch früher von de Saussure (Annales de Chimie LXXI, 282) gemachte Beobachtung verdient hier erwähnt zu werden; er fand, dafs beim Verbrennen des Knallgases in der Luft, wenn Wasserstoff im Ueberschufs vorhanden war, das erhaltene Wasser Ammoniak enthalte; dafs sich hierbei Salpetersäure und salpetrige Säure bilde, war schon von ihm wahrgenommen worden. Kolbe sah beim Brennen einer Wasserstoffflamme in dem offenen Halse eines mit Sauerstoff gefüllten Kolbens den inneren Raum desselben sich mit den rothen Dämpfen der salpetrigen Säure anfüllen *). An den Schönbein'schen Fundamentalversuch schliefsen sich die Beobachtungen Böttger's an, welche er in der 4. Sectionssitzung für Chemie bei der im September 1861 abgehaltenen Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte mittheilte; er fand nämlich, dafs das beim Verbrennen von Wasserstoff in atmosphärischer Luft sich bildende Wasser im hohen Grade die Eigenschaft besitze, aus einer ganz schwach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung von reinstem Jodkalium augenblicklich Jod abzuscheiden, ferner eine verdünnte schwach angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali zu entfärben resp. zu reduciren.

Dieses Wasser war neutral. Schönbein, welcher in dieser Sitzung anwesend war, glaubte sich zur Annahme berechtigt, dafs selbst wenn fragliches Wasser die Siedhitze ohne Aenderung seiner Eigenschaften vertrage, dennoch immerhin Spuren von salpetrigsaurem Ammoniak darin enthalten sein könnten. Böttger gab später an (Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. 1860 — 1861, S. 69), dafs nach seinen neueren, am 2. Nov. 1861 in der

*) Vgl. auch Bence Jones im Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1851, 323 und T. Sterry Hunt, Compt. rend. Nr. 11, Sept. 1862, S. 460.

Versammlung der Mitglieder des physikalischen Vereins zur Sprache gebrachten Untersuchungen das merkwürdige Resultat sich herausgestellt habe, dafs nicht blofs beim Verbrennen des Wasserstoffs, sondern überhaupt beim Verbrennungsprocesse kohlenwasserstoffhaltiger organischer Stoffe (falls dieser in atmosphärischer Luft vor sich gehe) neben Wasser und Kohlensäure *jedesmal* auch geringe Mengen von *salpetrigsaurem Ammoniak* auftraten.

Auch in der vorstehenden Abhandlung nimmt Herr Bohlig an, dafs salpetrigsaures Ammoniak überall da entstehe, wo Ozon mit Stickstoff resp. mit atmosphärischer Luft zusammentritt, ebenso bei jeder Verbrennung in freier Luft, und er erwähnt, dafs er mittelst eines Stromes ozonisirter Luft, welche er durch wenig Wasser geleitet habe, Lösungen erhielt, welche die Eigenschaften des Ammoniaknitrites im hohen Grade besessen hätten. Herr Bohlig bestreitet demnach nicht die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks auf dem von Schönbein entdeckten Wege, sondern er nimmt sie als Thatsache an, ohne ihre Erklärung zu versuchen. Um diese handelt es sich aber zunächst, um den weiteren Gang der Versuche von Schönbein zu verstehen.

Schönbein denkt sich, dafs unter den erwähnten Verhältnissen der Stickstoff der Salpetersäure sowohl wie der des Ammoniaks aus der Luft stamme, und da weder Wasserstoff, noch die anderen Stoffe bei deren Verbrennung salpetrigsaures Ammoniak entsteht, Stickstoff enthalten, so ist wohl seine Voraussetzung ganz sicher. Da sich nun der Stickstoff sowohl mit Sauerstoff als mit Wasserstoff hierbei verbindet, und nicht salpetersaures, sondern salpetrigsaures Ammoniak entsteht und dieses die Elemente von 3 Aeq. Wasser nebst 2 Aeq. Stickstoff enthält, in welche Producte es auch unter gewissen Umständen zerfällt, so ist wohl die Ansicht vollkommen gerechtfertigt, dafs bei der Verbrennung gedachter Substanzen

der Stickstoff der Luft mit den Elementen von 3 Aeq. Wasser sich verbunden haben müsse; bei der Verbrennung von Wasserstoff oder wasserstoffhaltiger Substanzen könnte man denken, dafs deren Wasserstoff Theil genommen habe an der Bildung des Ammoniaks; da aber salpetrigsaures Ammoniak auch bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entsteht, welcher keinen Wasserstoff enthält, so kann der Wasserstoff des Ammoniaks bei diesem Processe nur von Wasser oder Wasserdämpfen geliefert worden sein, und wenn der Wasserstoff des Wassers unter diesen Umständen mit dem Stickstoff der Luft Ammoniak bilden kann, so erscheint es zum Wenigsten unnöthig, eine andere Wasserstoffverbindung hierbei eine Rolle spielen zu lassen.

Ich bin ganz gewifs, dafs Herr Professor Schönbein eine jede andere Erklärung mit Freude annehmen wird, welche besser wie die seinige den Vorgang der Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks erklärt; in diesem Augenblick haben wir keine andere, und auch Herr Bohlig wird sich dazu bequemen müssen sie anzunehmen, wenn er nicht im Stande ist eine andere Quelle von Wasserstoff zu bezeichnen, welche den Wasserstoff und Stickstoff zur Bildung des Ammoniaks geliefert hat.

Wir haben seither den Stickstoff der Luft als einen inerten Körper angesehen, und diefs macht das Widerstrebende in der Annahme für uns aus, dafs er sich mit den Elementen des Wassers direct verbinden könne. Da wir freien Stickstoff mit den Elementen des Wassers in unzähligen anderen Fällen geradeauf nicht in salpetrigsaures Ammoniak überführen können, so folgt von selbst aus dessen Entstehung bei Verbrennungsprocessen, dafs hierbei noch Etwas mitwirkt, was wir nicht kennen; ich glaube hier an die Entstehung des Oxamids aus Cyan und Wasser erinnern zu dürfen, welche Playfair bei der Bildung der Nitroprussidverbindungen zuerst

beobachtet hat; es ist hier offenbar Cyan an die Elemente des Wassers getreten, aber nur ein sehr kleiner Theil des freigewordenen, denn neben dem Oxamid entstehen noch andere Producte aus dem Cyan, ähnlich denen, welche dessen Lösung im Wasser durch Zersetzung bildet.

Versetzt man aber die Lösung des Cyans im Wasser mit einer Spur von Aldehyd, so verwandelt sich das Cyan geradeauf in Oxamid, dessen Bildung in Beziehung auf die Mitwirkung des Aldehyds geradezu unverständlich ist; wir haben hier die Thatsache vor uns, dafs Cyan mit Wasser direct eine Verbindung zu Oxamid eingeht, ohne erklären zu können, warum bei Ausschlufs des Aldehyds sich kein Oxamid, sondern ganz andere Producte bilden.

In ähnlicher Weise mufs wohl eine Ursache wirksam sein, welche den Uebergang des Stickstoffs in salpetrigsaures Ammoniak vermittelt und eine andere vielleicht, welche macht, dafs nur ein so kleiner Theil des Stickstoffs der Luft sich mit den Elementen des Wassers zu diesem Salze verbindet. Wir können uns denken, dafs es Umstände giebt, in welchen aller vorhandene Stickstoff geradeauf in salpetrigsaures Ammoniak verwandelt wird.

Wenn die Thatsache der Bildung dieses Salzes bei Verbrennungen als sicher und festgestellt anzusehen ist, so folgt hieraus von selbst, dafs es stets gegenwärtig in der Luft sein mufs, und wenn Bohlig viele von seinen Versuchen dahin erklärt, dafs das von ihm durch Condensation von Wasserdampf aus der Luft, oder beim Verdampfen von Wasser beim Abfliefsen an einem Papierstreifen in dem flüssigen Wasser vorgefundene salpetrigsaure Ammoniak sich unter diesen Umständen nicht gebildet, sondern einfach aus der Luft in das Wasser niedergeschlagen habe, so wird Schönbein der letzte sein, welcher bestreiten wird, dafs in sehr vielen Fällen nach seinen Beobachtungen diefs statthaben mufs, und

Bohlig's Versuche sind nur Reproductionen von Schönbein's Versuchen und keine Widerlegung derselben.

Ich habe hier zu erwähnen, dafs lange vorher, ehe mir der Jahresbericht der Frankfurter physikalischen Gesellschaft zu Gesicht kam, worin Böttger's Versuche beschrieben sind, mir von Schönbein eine Abhandlung zugesendet worden ist, welche zur Mittheilung für die hiesige Academie der Wissenschaften bestimmt war; in dieser Arbeit zeigt er, dafs die Luft, welche aus einem mit brennenden Holzkohlen angefüllten Windofen aufsteigt, über kaltes Wasser geleitet an dieses salpetrigsaures Ammoniak abgiebt, so wie denn ein feuchter Schwamm über irgend eine Flamme (Zimmerlampe, Gasflamme, Holzflamme, Steinkohlenfeuer u. s. w.) aufgehängt, sehr bald beim Auspressen eine Flüssigkeit giebt, welche ein Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Jodkalium tiefbläut und mit Aetzalkalien Ammoniak entwickelt (siehe die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel, 3. Theil, 3. Heft. Mittheilungen von C. F. Schönbein vom Juli 1861 bis April 1862).

Die früher erwähnte Vorstellung über die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks aus dem Stickgas der Luft und den Elementen des Wassers führte Schönbein zu einer weiteren Reihe von Versuchen; er hatte gefunden, dafs, wenn man Wasser tropfenweise in einen erhitzten Platintiegel fallen läfst, so dafs es rasch verdampft ohne das Leidenfrost'sche Phänomen zu zeigen, und über den so erzeugten Dampf eine kalte Flasche so lange gehalten wird, bis einige Grammen Wasser sich darin angesammelt haben, dieses Wasser die deutlichsten Reactionen auf salpetrigsaures Ammoniak zu erkennen giebt; ein Streifen jodkaliumstärkehaltiges Papier über den auf diese Weise erzeugten Dampf gehalten, färbt sich sehr bald merklich blau, was das gleiche Reagenspapier ohne diese Behandlung nicht thut.

Bei diesem Versuche, der mit Tiegeln von dem verschiedensten Materiale gleich gut gelingt, war die Feuerluft nicht ausgeschlossen, welche für sich die gleiche Erscheinung hervorbringt; Schönbein wählte darum zu anderen Versuchen eine kupferne, etwa 5 Kubikfufs enthaltende Blase, die durch ihren Helm mit dem Kühlfafs verbunden war, und indem er auf den erhitzten Boden derselben kleine Mengen von reinem Wasser durch ein auf den Boden reichendes Seitenrohr fallen liefs, und bevor neues Wasser eingegossen wurde jedesmal abwartete, bis das alte verdampft, d. h. überdestillirt war, erhielt er in kurzer Zeit bis zu mehreren Litern eines an salpetrigsaurem Ammoniak verhältnifsmäfsig reichen Destillates; die Umstände, in welchen Schönbein in diesem Versuche Wasserdampf und Luft auf einander wirken läfst, sind sehr verschieden von denen in Bohlig's Versuchen, und Schönbein giebt nirgendwo an, durch Destillation von Wasser in einem Luftstrome ein Product erhalten zu haben, welches salpetrigsaures Ammoniak enthalte. Es ist schwer, sich vorzustellen, dafs in dem Schönbein'schen Versuche alles salpetrigsaure Salz im Destillate aus der Luft, welche die Blase erfüllte, oder aus derjenigen, welche während der Destillation eintreten könnte, condensirt worden sei, obwohl nicht zu läugnen ist, dafs das darin enthaltene Salz zu dem in Behandlung stehenden Wasser treten konnte.

Es ist diefs eine offene Frage, aber man mufs hierbei gerechterweise wohl im Auge behalten, dafs die Entdeckung des Vorkommens von salpetrigsaurem Ammoniak im Regenwasser, so wie im Wasser welches an der Luft verdampft, im Wasserdampf der sich beim Abkühlen aus der Luft verdichtet, in Filtrirpapier oder Leinwandstreifen welche man mit Wasser befeuchtet an der Luft trocknen läfst, lauter Beobachtungen von Schönbein sind, so wie er denn auch gefunden hat, dafs Salze, welche aus der Luft Wasser auf-

nehmen und zerfliefsen, im zerflossenen Zustande Nitrite enthalten (siehe die angeführte Abhandlung, S. 359), und dafs der weifse Beschlag auf Glasoberflächen, namentlich matten, in Glasmagazinen mit verdünnter Schwefelsäure und Jodkaliumkleister diesen auf das augenfälligste bläut.

Schliefslich mufs bemerkt werden, dafs Bohlig's Angabe über die Abwesenheit des kohlensauren Ammoniaks im Regenwasser und somit in der Luft nicht ganz allgemein genommen werden darf, da Boussingault (siehe Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1853, 706) das aus Nebel condensirte Wasser so ammoniakalisch fand, dafs es geröthetes Lackmuspapier sogleich bläute.

J. L.

Nachtrag zu der Abhandlung über Bestimmung des Stickstoffes in Roheisenkohle mittelst schwefelsauren Quecksilberoxydes;

von *C. Ullgren.*

Bei fortgesetzten Versuchen, den Stickstoff der Roheisenkohle mittelst $\dot{Hg}\ddot{S}$ zu bestimmen, worüber ich im CXXIV. Bde. dieser Zeitschrift S. 70 eine Abhandlung mitgetheilt habe, ist mitunter der Fall eingetreten, dafs sich, des grofsen Ueberschusses an Quecksilbersalz ungeachtet, neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd bildete. Der Verunreinigung des Stickgases mit Kohlenoxyd wird inzwischen gänzlich dadurch vorgebeugt, dafs man vor der Mischung von Kohle und Quecksilbersalz grobes Bimssteinpulver, mit $\dot{Hg}\ddot{S}$ und etwas Wasser gemengt und dann wieder getrocknet, in einer Länge von 2 Zoll anbringt. Nachdem die Luft aus dem Rohre verdrängt worden

ist, erhitzt man zuerst die Stelle, wo die Mischung von Bimsstein und $\dot{H}g\ddot{S}$, durch Asbestpfropfen von den anderen Stoffen getrennt, liegt, und danach die Kohlemischung.

Ich benutze diese Gelegenheit, um folgenden Ausdruck in der erwähnten Abhandlung zu berichtigen. Es steht nämlich Seite 75 : ... „zur vollständigen Verbrennung reichen 3,5 bis 4 Grm. Quecksilbersalz gut aus"; aber es mufs heifsen : ..... reichen 2,5 Grm. Quecksilbersalz aus, aber man mufs einen Ueberschufs, die 3,5- bis 4fache Menge, anwenden.

Studien zur Geschichte der Milchsäure und ihrer Homologen;

von Prof. Dr. *Johannes Wislicenus* in Zürich.

Durch die Entdeckung der Glycole ist das Studium der Milchsäure und ihrer Homologen in eine neue Phase der Entwickelung und damit wieder in den Vordergrund der chemischen Forschungen getreten. Namentlich hat die Controverse zwischen H. Kolbe und A. Wurtz durch zahlreiche Arbeiten beider ausgezeichneter Chemiker und ihrer Schüler die Wissenschaft mit einer Menge höchst werthvoller Entdeckungen bereichert, welche uns einen tieferen Einblick in die Natur der genannten Körper gestatten, die Frage nach der Constitution derselben indessen noch keineswegs abschliefsen.

Die Frage, ob die Milchsäure eine ein- oder zweibasische Säure ist, hat allerdings ihre Erledigung gefunden, seitdem Wurtz die früher behauptete Bibasicität fallen liefs und ihr

nur Zweiatomigkeit zuspricht. Die den Erörterungen von Kolbe und Wurtz zu Grunde liegenden und die Wahl ihrer Formeln bedingenden Fundamental-Anschauungen haben aber noch eben so wenig wie früher mit einander vereinbart werden können, wenn auch vermittelnde Ansichten, namentlich durch Heintz bei Gelegenheit seiner höchst interessanten Forschungen über die Umwandlungsproducte der Monochloressigsäure, geltend gemacht wurden.

Wurtz betont in seinen theoretischen Betrachtungen die zweiatomige Natur des Milchsäureradicales mit besonderem Nachdruck; alle seine Arbeiten gehen darauf aus, Analogieen zwischen der Milchsäure und anderen biaffinen Moleculen aufzufinden. Kolbe dagegen hat nur die Monobasicität der Milchsäure und ihrer Homologen vor Augen und strebt mit glänzendem Erfolge dahin, die Beziehungen der ersteren zu der zweifellos einbasischen Propionsäure immer präciser festzustellen. — Während Wurtz das vermeintlich zweiatomige Radical der Milchsäure als ein geschlossenes ($\overset{\prime\prime}{C_3}H_4O$) betrachtet und das durch negative Atomcomplexe besonders leicht vertretbare Wasserstoffatom, als ein dem Wassertypus angehörendes, von dem Milchsäureradicale trennt, fügt Kolbe dasselbe in das durch Paarung Zweier entstehende, also aufgelöste einbasische Radical der Milchsäure ein und erfindet ein neues, dem Aethyl in seinem chemischen Wirkungswerth entsprechendes Alkoholradical „Oxyäthyl".

Jede dieser Ansichten hat unstreitig ihre wesentlichen Vorzüge, da jede eine besondere, durch die eigenthümliche Natur der Milchsäure begründete Richtung verfolgt; — das strenge Beharren auf dem einseitig eingeschlagenen Wege wird in jeder indessen auch zum Mangel und verhindert bis heute eine ausgleichende Vereinbarung.

Von der Ueberzeugung ausgehend, dafs beide gegnerische Theorieen der Natur der Milchsäure bis zu gewissem Grade entsprechen, und defshalb eben auch, trotz ihrer Differenz, der noch mangelnden Verschmelzung fähig sein müssen, habe ich mir die Aufgabe gestellt, durch eine allen Thatsachen gleichmäfsig sich anpassende Anschauung die Frage nach der Constitution der Säuren der Milchsäurereihe wo möglich einer versöhnenden Entscheidung zuzuführen.

Schon früher *) habe ich darauf aufmerksam gemacht, dafs die Glycolsäure und Milchsäure sich gleichzeitig als einbasische Säure und einsäuriger Alkohol verhalten, da es unbestreitbar feststeht, dafs nur *ein* Wasserstoffatom derselben sich auf dem der Salzbildung anderer Säuren analogen Wege durch basische Radicale vertreten läfst, während ein zweites Wasserstoffatom vorzugsweise leicht durch negative Radicale substituirt werden kann, und zwar in ähnlicher Weise, wie die Alkohole ihre extraradicalen Wasserstoffatome gegen Säureradicale austauschen.

Die Wissenschaft hat nun sicherlich mindestens das Recht, ja entschieden die Pflicht, die Ursache dieser zweifachen Natur der Milchsäure zu ermitteln.

So lange man mit Wurtz das Milchsäureradical als geschlossenes zweiatomiges ansieht, ist daran aber nicht zu denken. Man kann das Factum der zwiefachen — gleichzeitig negativen und positiven — Natur desselben eben nur als solches hinnehmen, mufs aber auf eine genügende Erklärung, welche Wurtz meines Wissens auch nie zu geben versucht hat, verzichten. Anders, wenn man mit Kolbe das Milchsäureradical in ein negatives und positives auflöst. Diese Zerlegung ist durch die Beziehungen der Milchsäure zur Propionsäure an sich schon in gewissem Grade berechtigt.

*) Zeitschrift f. d. gesammten Naturwissenschaften XIV, 113 (1859).

Ist es rationell, die Radicale der Säuren aus der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ durch Vereinigung des zweiaffinen Säureradicals Carbonyl mit einem einaffinen Alkoholradicale entstanden zu denken, so liegt es nahe, den ersten Chlorsubstitutionsproducten eine analoge Formel zu ertheilen :

$$\left.\begin{matrix} C''O \\ C_nH_{(2n+1)} \end{matrix}\right\}O \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C''O \\ C_n\left|\begin{matrix} H_{2n} \\ Cl \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}O,$$
$$H \qquad\qquad H$$

oder nach Kolbe :

$$HO.(C_nH_{n+1})[C_2O_2],\ O \quad \text{und} \quad HO.\left(C_n\left|\begin{matrix} H_n \\ Cl \end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],\ O.$$

Nun aber entstehen aus letzteren Producten durch Austausch des Chlors gegen HO die Säuren der Milchsäurereihe, auch in ihnen darf daher die Existenz des Carbonyls vorausgesetzt werden, und Kolbe sieht demgemäfs die Milchsäure als Oxyäthylkohlensäure

$$HO.\left(C_4\left|\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],\ O$$

an, welche Formel, in typische Schreibweise übersetzt, die folgende Gestalt erhalten wird :

$$\left.\left(C_2\left|\begin{matrix} H_4 \\ HO \end{matrix}\right.\right)\right\}O.$$
$$H$$

Die einbasische Natur der Milchsäure ist dadurch eben so gut erklärt, als die der Säuren $C_nH_{2n}O_2$: das zweiaffine negative Carbonyl wird zur Hälfte seines Wirkungswerthes durch Vereinigung mit dem positiven einaffinen Alkoholradicale neutralisirt; die andere Hälfte bleibt noch wirksam und verleiht dem ganzen Complex die Eigenschaft eines einaffinen Säureradicals. Innerhalb dieses „Oxyäthyls“ aber existirt zweifellos jenes durch negative Radicale, und zusammen mit dem zugehörigen Sauerstoffatom durch Chlor vertretbare Wasserstoffatom, und zwar geschieht die Substitution desselben auf

ganz dieselbe Weise, wie sonst nur sogenannte extraradicale Wasserstoff- und Sauerstoffatome substituirenden Einwirkungen unterliegen. Kolbe leugnet diese Thatsachen keineswegs, interpretirt sie aber in ganz eigenthümlicher Weise. Nach ihm entsteht die Milchsäure aus der Propionsäure, also auch das Oxyäthyl aus dem Aethyl durch Austausch eines Wasserstoffatomes gegen ein Atom der einatomigen Verbindung HO_2, „welche letztere entweder wirklich Wasserstoffsuperoxyd, oder eine isomere Substanz ist“ *). Eine solche Substitution gehört allerdings nicht zu den theoretischen Unmöglichkeiten, es fehlt ihr aber an bekannten Analogieen, aufserdem ist die Existenz eines Oxyäthylalkohols in Kolbe's Sinne nicht bekannt; der Haupteinwurf gegen jene Anschauung scheint mir aber darin zu liegen, dafs sie sich durch eine einfachere, durch Analogieen besser gestützte Ansicht ersetzen läfst. Eine solche aber scheint nur darin zu liegen, dafs man das vertretbare Wasserstoffatom im Oxyäthyl zusammen mit dem durch Chlor gleichzeitig entfernbaren Sauerstoffatom (Θ) als extraradicale ansieht. Dadurch wird das Oxyäthyl zu dem unvollkommenen Molecule, oder, wie Heintz **) es nennt, „typischen Radicale“ $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2}H_4\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, welches mit einem der beiden positiven Aequivalenzwerthe des zweiaffinen Radicales $\overset{''}{C_2}H_4$ wirksam bleibt und mit diesem den halben negativen Wirkungswerth des Carbonyls neutralisirt. Die Milchsäure wäre demnach, analog der

$$\text{Propionsäure } \left.\begin{matrix}\overset{''}{C}\Theta\\ C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

durch die rationelle Formel

---

*) Diese Annalen CXIII, 227.

**) Pogg. Ann. CXIV, 461.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{C}\Theta} \\ \left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right)\Bigg\}\Theta$$
$$\text{H}$$

auszudrücken.

Zu derselben Formel gelangt man auch, wenn man die Entstehung der Milchsäure durch Oxydation des Propylenglycols verfolgt.

Giebt man der Propionsäure die Formel $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{C}\Theta} \\ \text{C}_2\text{H}_5\end{matrix}\right)\Big\}\Theta$, so mufs ihre Bildung aus Propylalkohol in der Weise aufgefafst werden, dafs durch Vertretung von H_2 durch Θ im Radicale Propyl dieses in Carbonyl und das homologe, nächst niedrigere gleichwerthige Radical Aethyl zerlegt werde. Einen analogen Vorgang darf man aber auch bei der ganz entsprechenden Umwandlung des Propylenglycols annehmen. Innerhalb des Propylens werden gleichfalls zwei Wasserstoffatome durch Θ ersetzt. Letzteres bildet mit einem Kohlenstoffatom Carbonyl, wodurch das Propylen in das homologe nächst niedrigere gleichwerthige Aethylen übergeht. Von den beiden typischen Wasserstoffatomen des Propylenglycoles bleibt nur das eine beim Aethylen, während das andere dem Carbonyl, ebenso wie das typische Wasserstoffatom des Propylalkohols, gegenüber tritt :

$$\left.\begin{matrix}\text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta_2 = \left.\begin{matrix}\text{H} \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{C}\Theta} \\ \text{C}_2\text{H}_5\end{matrix}\right)\Big\}\Theta$$

$$\left(\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{C}_3\text{H}_6} \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right)\Big\}\Theta + \Theta_2 = \left.\begin{matrix}\text{H} \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \left(\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{C}\Theta} \\ \overset{\prime\prime}{\text{C}_2\text{H}_4} \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right)\Bigg)\Bigg\}\Theta.$$

Das zweiaffine Radical C_2H_4 mag, wie oben angeführt, Aethylen, könnte aber auch Aethyliden sein, vielleicht sogar Beides, d. h. in jeder der beiden bekannten Modificationen

der Milchsäure das eine oder das andere. Es wäre daher nicht unmöglich, dafs sich die bisher unerklärbare Verschiedenheit der Milchsäure und Paramilchsäure auf die isomeren Radicale Aethylen und Aethyliden zurückführen liefse; sicherlich ein nicht unwichtiger Schritt zur Aufhellung der so zahlreichen und dunkelen Isomerieen.

Der ausgeführte Gedankengang lag mir ausgebildet vor, als ich das neue Lehrbuch der organischen Chemie von Limpricht in die Hände bekam. Dort fand ich wesentlich dieselbe Grundanschauung, freilich ohne jede Motivirung, in der Formel der Milchsäure $\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_4 \\ CO \\ H \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ schon öffentlich ausgesprochen, so dafs die Priorität dieses Gedankens jedenfalls Limpricht zugeschrieben werden mufs. Nach der meiner Theorie der gemischten Typen *) zu Grunde liegenden Idee läfst sich die Limpricht'sche Formel in die oben entwickelte

$$\left.\begin{matrix} CO \\ C_2H_4 \\ H \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}\right\}O$$ umschreiben.

So viele Wahrscheinlichkeit dieser Ausdruck für sich zu haben und so viel besser als die anderen er sich den Thatsachen gleichmäfsig anzupassen scheint, so mufs er doch weiterer experimenteller Bestätigung fähig sein. Ehe ich daher zu einer specielleren theoretischen Ausführung und Anwendung desselben zur Interpretation der Natur der Milchsäure und aller ihrer Derivate schreiten mochte, begann ich eine Reihe von Versuchen, welche diese Bestätigung liefern konnten. Anfänglich der Absicht, sie zuvörderst insgesammt auszuführen und abzuschliefsen und dann erst ihre Resultate,

*) Berlin bei Bosselmann, 1859, und Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften XIV, 96.

durch eine theoretische Entwickelung verbunden, zu veröffentlichen, mufste ich diesen Plan später aufgeben, indem die bei stark beschränkter Zeit unvermeidliche Langwierigkeit der experimentellen Arbeiten auch die Publication der schon abgeschlossenen Theile unverhältnifsmäfsig weit hinausgeschoben hätte. Ich sehe mich daher veranlafst, die einzelnen Resultatengruppen, in dem Mafse als sie sich vollenden, abschnittsweise zur Veröffentlichung zu bringen.

Seit ich mit den betreffenden Untersuchungen beschäftigt bin, hat auch Perkin *) die obige Ansicht über die Natur der Milchsäure aufgenommen und durch einige Versuche unterstützt, welche den Zweck haben, noch bestimmter als bisher den Beweis zu liefern, dafs das durch negative Radicale ersetzbare Wasserstoffatom sich wie einem Alkoholradical im Typus Wasser gegenüberstehende Wasserstoffatome verhält. Aehnliche Resultate, wie sie Perkin mittheilt, erhielten auch Wurtz und Friedel **).

Die citirten Abhandlungen der genannten Forscher sind meinen, bei ihrem Erscheinen noch nicht publicationsreifen Arbeiten in mehreren Punkten zuvor gekommen. Da ich indessen zum Theil andere Mittel anwendete, auch mehrfach weitergehende Resultate erhielt, so glaube ich die Veröffentlichung auch der mit jenen in einer Richtung verlaufenden Studien nicht unterlassen zu sollen. Dieselben folgen, als zuerst abgeschlossen, in Nachstehendem. Die definitive Publication anderer, namentlich synthetischer Arbeiten, welche ich als die Hauptstützen der oben entwickelten Anschauungen, auch was den Unterschied zwischen Milchsäure und Paramilchsäure betrifft, anzusehen schon jetzt berechtigt zu sein

*) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. IV, 161, aus Chem. News 1861, 81.

**) Diese Annalen CXIX, 369.

glaube, hoffe ich in nicht ferner Zeit folgen lassen zu können. Für den Schlufs behalte ich mir eine zusammenhängende theoretische Monographie der Milchsäure, ihrer Derivate und Metamorphosen vor.

---

1) *Dinatriumlactat und Methylomilchsäure.*

Perkin giebt in seiner oben citirten Abhandlung an, dafs Milchsäureäther wie ein ächter Alkohol Natrium unter Wasserstoffentwickelung auflöst. Wurtz und Friedel *) machten dieselbe Erfahrung, als sie Kalium auf den Milchsäureäther einwirken liefsen; sie konnten durch Behandlung des neuen, mit „äthylmilchsaurem Kali" isomeren, Körpers

$$\left.\begin{matrix} K \\ (C_2H_4O)'' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O_2$$

mit Jodäthyl den Milchsäureäther mit zwei Atomen Aethyl darstellen.

Ich habe gleichfalls jenes, auf dem sonst gewöhnlichen Wege der Salzbildung durch positive Radicale nicht wohl ersetzbare Wasserstoffatom durch Natrium substituirt, ging indessen nicht vom Aether der Milchsäure, sondern vom *Natriumlactat* aus. Dieses Salz ist bekanntlich, wie auch das milchsaure Salz des Kaliums, eine sehr schwer krystallisirbare, meist amorphe, äufserst leicht lösliche und zerfliefsliche Masse, welche nur schwer von allem Wasser befreit werden kann. Da es bei 150° noch nicht zersetzt wird, so läfst es sich indefs durch langes Erhalten auf dieser Temperatur, bis sich das Gewicht nicht mehr verändert, vollkommen austrocknen und stellt nun eine gelbliche, völlig amorphe, sehr spröde Masse dar, welche etwas über 100° allmälig flüssig zu wer-

*) Diese Annalen CXIX, 371.

den beginnt, ohne dafs sich ein bestimmter Schmelzpunkt fixiren liefse. Selbst bei 150° ist es noch sehr dickflüssig.

Da meines Wissens dieses Salz noch nicht analysirt wurde, so habe ich es einer Natriumbestimmung unterworfen, vorzüglich um nach vollendetem Trocknen die Abwesenheit des Wassers nachzuweisen. Das hierzu und zu den folgenden Versuchen dienende Natriumlactat war auf dem Wege möglichst genauer Sättigung einer durch Wasser verdünnten reinen Milchsäure mit Natriumcarbonat dargestellt worden. Um es von einem etwaigen Ueberschusse an letzterem Salze oder freier Milchsäure vollkommen zu befreien, wurde es nach dem Eintrocknen bei 120° in absolutem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit Aether gefällt. Bei der zur Analyse verwendeten Portion war dieses Verfahren einige Male wiederholt worden.

0,5106 Grm. bei 130 bis 140° bis zu constantem Gewicht ausgetrocknetes Natriumlactat hinterliefsen nach völligem Verbrennen 0,2384 Grm. trockenes Natriumcarbonat = 0,103457 Grm. Natrium oder 20,26 pC. Die Formel $C_3H_5NaO_3$ verlangt 20,54 pC. Natrium.

Ebenso ausgetrocknetes reines Natriumlactat wurde dann in einen kleinen kurzhalsigen Kolben eingebracht, dessen Oeffnung mit einem doppelt durchbohrten Gummipfropfen verschlossen war. Durch die eine Oeffnung desselben war ein fast bis auf den Boden reichender Glasstab, durch die zweite ein kurzes, zur feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen eingesetzt. Das Kölbchen wurde hierauf im Oelbade auf 130° erhitzt, Natrium in kleinen Portionen hinzugesetzt und sobald es geschmolzen war unter das zähflüssige Salz gerührt, ohne den Gummipfropfen vollständig zu lüften. Es zeigte sich sofort eine starke Wasserstoffgasentwickelung unter beträchtlichem Aufschäumen der Masse. Die Vollendung der Einwirkung mufste stets durch oftmaliges Umrühren bewirkt werden. Sobald der Kolbeninhalt homogen geworden

war, wurden neue Stückchen blanken Natriums eingerührt und auf diese Weise unter allmäliger Erhöhung der Temperatur auf 150° fortgefahren, bis die Masse so zäh wurde, dafs das Natrium nicht mehr darauf einwirkte. Es liefs sich so bei Weitem nicht die ganze theoretische Menge des Natriums (auf 100 Grm. Lactat 20,54 Grm. Na) einführen, sondern höchstens 60 pC. derselben. Sogar bei stärkerem Erhitzen wurde dann die Masse nicht mehr weich genug; bei 180° trat unter starker Bräunung schnelles Zersetzen ein.

Versuche, die Einwirkung des Natriums auf andere Weise zu vollenden : durch Erhitzen der feingepulverten harten Masse mit flüssigem Natriumamalgam oder reinem geschmolzenem Natrium in grofsem Ueberschufs, führten zu keinem Resultate, da das feine Pulver bei 130° stets zu gröfseren Brocken zusammenbackte.

Es war daher unmöglich, das *Dinatriumlactat* rein, d. h. frei von dem gewöhnlichen Natriumsalz zu erhalten. Analysen konnten mithin keinen Nutzen bringen, namentlich einen scharfen Beweis von der Existenz des Dinatriumlactates nicht geben.

Ich habe in Folge dessen zur Entscheidung der Frage einen anderen Weg einschlagen müssen. Das Dinatriumlactat mufste nämlich, wenn es vorhanden war, bei Behandlung mit Jodiden der Alkoholradicale ein Atom Natrium gegen das Alkoholradical austauschen :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C\overset{\prime\prime}{O}}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\end{matrix}\right)\left.\begin{matrix}\\ \\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_nH_{(2n+1)}}\\ \mathrm{J}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{C_nH_{(2n+1)}}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\left.\begin{matrix}\\ \\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{J}\end{matrix}\right\}.$$

Da nun wirklich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die mit Natrium behandelte Masse eine methylirte Milchsäure entsteht, so ist umgekehrt auch die Existenz des Dinatriumlactates bewiesen.

Das unreine, d. h. noch Natriumlactat enthaltende *Dinatriumlactat* stellte eine hellgelbliche, sehr harte und spröde, etwas körnige Masse dar, welche, wahrscheinlich nur wegen ihres Gehaltes an gewöhnlichem milchsaurem Salz, bei 130° ganz schwach zu erweichen beginnt, so dafs einzelne Partikelchen sich zu gröfseren Massen vereinigen können.

An der Luft stehen gelassen zieht es schnell Wasser an und zerfliefst. Mit Wasser übergossen erwärmt es sich sehr bemerkbar, indem es sich dabei in *Natriumlactat* und *Natriumhydrat* zersetzt :

$$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C}\Theta \\ \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_2}H_4 \\ Na \end{matrix}\right\}\Theta \end{matrix}\right)\Bigg\}\Theta + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C}\Theta \\ \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_2}H_4 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta \end{matrix}\right)\Bigg\}\Theta + \left.\begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}\right\}\Theta.$$

Läfst man die zerflossene syrupdicke Lösung längere Zeit an der Luft stehen, so scheiden sich deutliche Krystalle von Natriumcarbonat ab. Mit absolutem Alkohol läfst sich das flüssig gebliebene milchsaure Salz ausziehen, während Natriumcarbonat allein zurückbleibt. Ersteres wurde darauf mit vollkommen neutraler Zinksulfatlösung zersetzt und das schwer lösliche Zinksalz durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Es wies sich nach Krystallform und Zusammensetzung als gewöhnliches Zinklactat aus.

In diesen Umwandlungen des Dinatriumlactates durch Wasser und Kohlensäure ist die Analogie des zweiten eingeführten Natriumatomes mit einem dem typischen Wasserstoff der Alkoholmolecule substituirten Natriumatom weit schlagender ausgesprochen, als in der blofsen Entstehungsweise dieses hyperbasischen Salzes oder des Perkin-Wurtz-Friedel'schen Productes.

In völlig absolutem Alkohol ist das Dinatriumlactat anscheinend ganz ohne Zersetzung löslich, doch nicht in dem Mafse wie das gewöhnliche Lactat. Ich hoffte darauf eine

Reinigungsmethode gründen zu können, doch blieben bei dem Dinatriumlactat noch immer grofse Mengen des normalen Salzes zurück. Aufserdem genügen die geringsten Spuren Feuchtigkeit zum Beginn der Zersetzung.

Die Lösung in absolutem Alkohol setzte in kohlensäurehaltiger feuchter Atmosphäre gleichfalls Natriumcarbonat ab.

Zur Ueberführung des Dinatriumlactates in *Methylomilchsäure* wurde eine gewogene Menge des rohen Salzes in fein gepulvertem Zustande mit vollkommen trockenem Jodmethyl und etwas absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Glasröhren einige Stunden auf 110° bis 120° erhitzt. Die Menge des Methyljodürs betrug genau ein Molecul auf ein Molecul reinen Dinatriumlactates, dessen Menge im rohen Salze aus dem bekannten Gewichte des eingeführten Natriums berechnet werden konnte. Das Aussehen der Masse hatte sich nach dem Erhitzen merklich verändert : die gelbliche Farbe war heller, das Ganze zu einem äufserst feinkörnigen Brei geworden. Beim Oeffnen des Rohres entwich nur ganz wenig Gas, wahrscheinlich in Folge des Vorhandenseins geringer Spuren Natriummetalles im rohen Salze entstanden. Der Röhreninhalt wurde mit Aether ausgezogen, um etwa noch vorhandenes Jodmethyl zu entfernen. Der Aether nahm hierbei den schon beim Oeffnen der Röhren bemerkten eigenthümlich moderig-opiumartigen Geruch an, welcher von einer in sehr geringer Menge entstandenen ätherartigen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit von höherem Siedepunkte als Jodmethyl herrührt. Da die Menge derselben sehr unbedeutend war, mufste ich eine weitere Untersuchung unterlassen, zweifle aber kaum, dafs sie aus dem Methyläther der Methylomilchsäure bestand, welcher leicht durch die Umsetzung einer geringen Menge Dinatriumlactates mit zwei Moleculen Jodmethyl gebildet werden konnte.

Der Rückstand wurde nach der Entfernung aller durch Aether ausziehbaren Stoffe in Wasser gelöst. Er reagirte vollkommen neutral und enthielt bedeutende Mengen von Jodnatrium; aufserdem mufsten unverändertes Natriumlactat und neu entstandenes Natriummethylolactat vorhanden sein. Da alle drei in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind, so war die vollkommene Isolirung des methylomilchsauren Salzes schwierig ausführbar und verschlang viel Material.

Durch Silbersulfat wurde zunächst alles Jod ausgefällt, der geringe Silberüberschufs durch Schwefelwasserstoff entfernt, die dabei frei gewordene Schwefelsäure mit einer mehr als hinreichenden Menge Natriumcarbonat abgestumpft und das Ganze nachher im Wasserbade zu möglichster Trockne eingedampft. Bei der Behandlung mit absolutem Alkohol lösten sich die Salze der organischen Säuren allein auf, während viel Natriumsulfat zurückblieb. Nach dem Eindampfen hinterliefs die alkoholische Lösung nur amorphe Salze. Sie wurden in Wasser aufgenommen, mit ganz neutraler Zinksulfatlösung im Wasserbade von Neuem verdunstet und die trockene Masse, welche Natriumsulfat, Zinksulfat und die Zinksalze der Milchsäure und Methylomilchsäure enthalten mufste, mit fast absolutem Alkohol oft ausgekocht. Im Rückstande war noch gewöhnliches Zinklactat, welches seiner Schwerlöslichkeit wegen durch öfteres Umkrystallisiren aus warmem Wasser ohne besondere Mühe von den Sulfaten getrennt werden konnte. Obgleich es unter dem Mikroscop als solches erkannt wurde, führte ich doch eine Wasser- und Zinkbestimmung, letztere durch Verbrennen bei möglichst starkem Luftzutritt und möglichst niedriger Temperatur aus.

I. 0,5697 Grm. des lufttrockenen Salzes wurden im Luftbade bei 110° völlig ausgetrocknet. Ihr Gewicht war auf 0,4665 Grm. gesunken; es waren also 0,1032 Grm. Wasser oder

18,12 pC. entwichen. Die Formel $2(C_3H_5ZnO_3) + 3H_2O$ verlangt 18,18 pC.

Die 0,4665 Grm. trockenes Salz hinterliefsen beim Verbrennen 0,1562 Grm. Zinkoxyd oder 0,125585 Grm. Zinkmetall = 26,92 pC. Die Theorie verlangt 26,75 pC.

Die Lösung in starkem Alkohol setzte beim Erkalten Krystalle ab, welche sich nach theilweisem Verdunsten noch etwas vermehrten. Auch sie waren gewöhnliches Zinklactat:

II. 0,2920 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen 0,1042 Grm. Wasser (0,0115778 Grm. Wasserstoff) und 0,3181 Grm. Kohlensäure (0,086754 Grm. Wasserstoff).

III. 0,7200 Grm. hinterliefsen nach dem Verbrennen 0,2420 Grm. Zinkoxyd (0,194197 Grm. Zink).

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_3	36	29,63	—	29,71	—
H_5	5	4,11	—	3,97	—
Zn	32,5	26,75	26,92	—	26,97
O_3	48	39,51	—	—	—
	121,5	100,00.			

Beim Verdampfen der concentrirten, von den Krystallen abgegossenen alkoholischen Lösung blieb eine gröfstentheils amorphe Masse zurück, in welcher nur wenige Krystalle von Zinklactat eingeschlossen waren. Durch wiederholtes Ausziehen mit wenig absolutem Alkohol und Verdunsten wurde endlich eine fast farblose, vollkommen unkrystallinische, nach dem Trocknen spröde gummiartige Masse erhalten, welche viel Zink, aber auch noch etwas Natrium enthielt, dagegen frei von Schwefelsäure war. Zur vollkommenen Reinigung wurde die wässerige Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Flüssigkeit vom Schwefelzink abfiltrirt, im Wasserbade verdunstet und der stark saure Syrup mit absolutem Aether ausgezogen. Der geringe Rückstand enthielt noch Zink und Natrium; die beim Abdunsten der ätherischen Lösung erhaltene farblose syrupdicke Säure verbrannte dagegen ohne jeglichen Rückstand.

Durch Behandeln ihrer wässerigen Lösung mit Silbercarbonat und Eindunsten der filtrirten Flüssigkeit unter der Luftpumpe wurde ein amorphes, leicht lösliches und etwas geschwärztes Silbersalz erhalten. Dieses wurde wieder in wenig Wasser gelöst, filtrirt und im Vacuum verdunstet.

Das *Silbermethylolactat* hinterblieb nun als vollkommen amorphe, in concentrirter wässeriger Lösung syrupdicke, getrocknet harzartig spröde Masse zurück. Es schwärzte sich im Lichte und zersetzte sich schon beim Erhitzen auf 110° ziemlich schnell. Als Pulver liefs es sich unter der Luftpumpe vollkommen austrocknen. Die damit angestellten Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen :

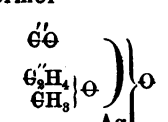
I. 0,1882 Grm. gaben 0,0552 Grm. Wasser (0,006133 Grm. Wasserstoff), 0,1545 Grm. Kohlensäure (0,042136 Grm. Kohlenstoff) und 0,0970 Grm. Silber.

II. 0,1810 Grm. gaben 0,0538 Grm. Wasser (0,005978 Grm. H), 0,1493 Grm. Kohlensäure (0,040718 Grm. C) und 0,0928 Grm. Silber.

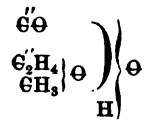
III. 0,1801 Grm. hinterliefsen 0,0922 Grm. Silber.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.	Mittel
C_4	48	22,75	22,39	22,50	—	22,45
H_7	7	3,32	3,26	3,30	—	3,28
Ag	108	51,18	51,54	51,27	51,14	51,32
O_3	48	22,75	—	—	—	22,95
	211	100,00				100,00.

Es kommt diesem Salze nach den Eingangs ausgeführten Ansichten daher die Formel



zu. Die mit Städeler's Acetonsäure und der Butomilchsäure isomere aber nicht identische *Methylomilchsäure*



ist schon oben als ein stark sauerer, fast farbloser Syrup beschrieben. Sie scheint unverändert destillirbar zu sein, doch konnte ich ihren Siedepunkt wegen zu geringer Menge nicht bestimmen. Mit den Wasserdämpfen entweicht sie in grofser Menge.

Andere Salze, als das gleichfalls nicht krystallisirende, leicht in Wasser und auch in Alkohol lösliche Zinksalz habe ich nicht dargestellt. Auch ohne Untersuchung weiterer Verbindungen der Methylomilchsäure glaube ich indessen die Existenz eines Dinatriumlactates, aus dem sie entstanden, nachgewiesen zu haben.

---

2) *Acetylomilchsäureäther und Acetylomilchsäure.*

Als zweiten Beleg für die alkoholartige Natur der Milchsäure führt Perkin die unter Entwicklung von Chlorwasserstoff vor sich gehende Einwirkung des Chloracetyls auf den gewöhnlichen Milchsäureäther an. Es entsteht nach ihm eine mit Wasser nicht mischbare ätherische Flüssigkeit, welche er nicht weiter untersucht zu haben scheint.

Ich habe dieselbe Beobachtung gemacht und mir so viel dieser ätherischen Flüssigkeit dargestellt, dafs ich ihre Zusammensetzung, Dampfdichte und Zersetzungen studiren konnte.

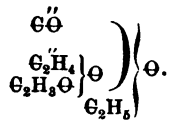
Den Milchsäureäther stellte ich mir Anfangs nach Strecker's Methode durch Destillation von Calciumlactat mit Kaliumäthylsulfat, später nach dem Verfahren von Wurtz und Friedel*) dar, wozu beiläufig bemerkt sein mag, dafs

*) a. a. O.

die Aetherificirung auch ziemlich leicht vor sich geht, wenn man in Milchsäure, welche in einer tubulirten Retorte auf 170° bis 180° erhitzt wird, einen schnellen Strom von Alkoholdampf fortdauernd einleitet. Alkohol, Wasser und Milchsäureäther und mit diesen auch etwas Milchsäure destilliren über. Die Trennung der beiden letzteren vom Wasser und Alkohol bewirkt man momentan, wenn man als Recipienten eine zweite tubulirte Retorte benutzt, welche in einem Oelbade auf 120° bis 125° erhitzt gehalten wird. In ihr sammelt sich der bei Weitem gröfste Theil des Aethers und der Milchsäure, während verdünnter Alkohol in einem abgekühlten Kolben aufgefangen wird. Die Zersetzung des Milchsäureäthers durch Wasser wird durch diese einfache Vorrichtung gänzlich vermieden. Hat sich in der vorliegenden Retorte eine genügende Menge gesammelt, so braucht man ihn aus derselben Retorte nur zu fractioniren, um ihn rein zu gewinnen.

Wird der reine Milchsäureäther in einem Kölbchen mit etwas mehr als einem Molecul Chloracetyl versetzt, so tritt nach einigen Secunden unter beträchtlicher Erwärmung eine stürmische Reaction ein, bei welcher unter starkem Sieden Ströme von Chlorwasserstoff entwickelt werden. Nach beendigter Reaction wurde die Flüssigkeit einige Zeit bei gelindem Kochen erhalten und dann aus einer Retorte mit eingesenktem Thermometer destillirt. Die Temperatur stieg schnell auf 176°; während dessen gingen nur wenige Tropfen über, die meist aus Chloracetyl bestanden. Bei fast constantem Thermometerstande destillirte fernerhin fast die ganze Flüssigkeitsmenge. Sie wurde noch einmal der fractionirten Destillation unterworfen und das zwischen 176° bis 177° Uebergehende gesondert aufgefangen. Es war fast die ganze Menge des angewendeten Liquidums.

Diese Flüssigkeit ist der *Acetylomilchsäureäthyläther*



Er bildet eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem, an Calvillen erinnerndem, ätherischem Geruche, reagirt neutral, ist mit Wasser nicht mischbar, wird aber nach monatelangem Zusammenstehen mit demselben vollkommen zersetzt, wobei die homogene Flüssigkeit stark sauren Geschmack annimmt und das Lackmuspapier zwiebelroth färbt. Sein Siedepunkt liegt bei einem Barometerstande von 733^{mm} bei 177°. Mit Alkohol und Aether läfst er sich in jedem Verhältnisse mischen und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder abgeschieden. Sein specifisches Gewicht wurde bei 17° zu 1,0458 gegen Wasser von derselben Temperatur gefunden. Er enthielt nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, kein Chlor.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,2472 Grm. gaben 0,1699 Grm. Wasser (0,018878 Grm. Wasserstoff) und 0,4780 Grm. Kohlensäure (0,130364 Grm. Kohlenstoff).

II. 0,2953 Grm. gaben 0,1968 Grm. Wasser (0,021867 Grm. Wasserstoff) und 0,5689 Grm. Kohlensäure (0,155155 Grm. Kohlenstoff).

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.	Mittel
C_7	84	52,50	52,74	52,54	52,64
H_{12}	12	7,50	7,64	7,40	7,52
O_4	64	40,00	—	—	39,84
	160	100,00			100,00.

Die Ermittlung der Dampfdichte führte zu folgenden Ergebnissen :

Volum des Ballons = 191,5 Cubikcentimeter.

Gewicht des Ballons, mit trockener Luft gefüllt, bei 17,2° und 726,3^{mm} Barometerstand = 26,1210 Grm.

Gewicht des Ballons mit dem Dampf des Acetylomilchsäureäthers, bei 225° und 725,4^{mm} zugeschmolzen = 26,6309 Grm.

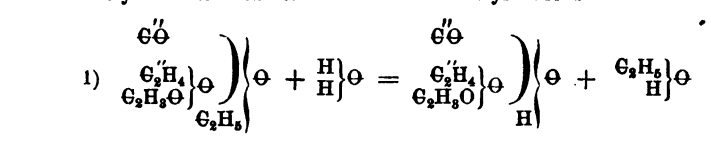
Luftblase nach dem Oeffnen der Spitze unter Quecksilber = 0,6 Cubikcentimeter bei 15° und 725^{mm}.

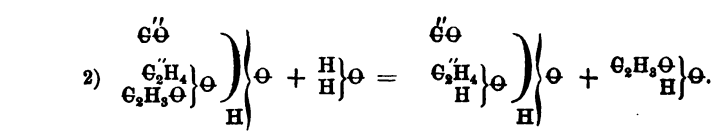
Danach berechnet sich die Dampfdichte des Acetylomilchsäureäthers zu 5,6983, während die Theorie die Zahl 5,5402 verlangt.

Die Zersetzung des Acetylomilchsäureäthers durch Wasser, welche bei gewöhnlicher Temperatur Monate in Anspruch nimmt, vollendet sich schnell beim Erhitzen beider im zugeschmolzenen Glasrohr. Ich habe eine Reihe von Versuchen über diese Zerlegung angestellt und gefunden, dafs die letztere Art nicht nur schneller zum Ziele führt, sondern auch weit sicherere Resultate giebt.

Es wird zu diesem Zwecke der Acetylomilchsäureäther mit dem doppelten Volum Wasser in Glasröhren eingeschmolzen und diese auf 150° erhitzt. Nach Verlauf von zwei, höchstens drei Stunden ist die Spaltung des Aethers bewerkstelligt und die Flüssigkeit auch beim Erkalten vollkommen homogen. Dieser Punkt darf nicht überschritten werden, weil sonst die Zersetzung weiter schreitet, so dafs die zunächst entstehende Acetylomilchsäure durch die Einwirkung des Wassers in Milchsäure und Essigsäure zerfällt.

Acetylomilchsäureäther — Acetylomilchsäure





Man mufs, um den Zeitpunkt der vollständigen Zerlegung des Aethers genau zu erkennen, die Röhren öfters aus dem Bad herausnehmen und erkalten lassen. Nach anderthalbstündigem Erhitzen auf die angegebene Temperatur erscheint der Inhalt schon homogen, ist es aber in der That noch nicht, da er sich beim Erkalten trübt und eine gewisse Menge noch unzersetzten Aethers abscheidet. Es ist daher erforderlich, die Glasröhren vor jeder Beobachtung sich erst abkühlen zu lassen und wenn nöthig wieder von Neuem zu erwärmen. Nimmt man sie nach zweistündigem Erhitzen zum ersten Male aus dem Bade, so wird man den Punkt der verlangten Zersetzung genügend genau treffen, wenn man die Beobachtung von Viertel- zu Viertelstunde wiederholt.

Beim Oeffnen der erkalteten Röhren entweicht kein Gas. Der Inhalt riecht ganz schwach nach Essigäther, welcher sich in Spuren nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C''O \\ C''_2H_4\}O \\ C_2H_3O\} \end{matrix}\right\rangle O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C''O \\ C''_2H_4\}O \\ H \end{matrix}\right\rangle O + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

zu bilden scheint.

Die homogene Flüssigkeit wurde hierauf mit eingesenktem Thermometer schnell destillirt. Das Sieden begann bei etwa 90°; die bis 99° übergehende Flüssigkeit wurde gesondert aufgefangen. Sie roch nach Alkohol, schmeckte brennend und schwach sauer und röthete Lackmuspapier etwas. Ihr specifisches Gewicht war geringer als das des Wassers. Bei mehrstündiger Digestion mit gebranntem Kalk verlor sich die saure Reaction vollkommen; das nun erhaltene Destillat roch und schmeckte rein weingeistig und begann bei 84° zu sieden. Ich habe mich nicht weiter bemüht, die Gegenwart des Aethylalkohols nachzuweisen, da die vorstehenden

Beobachtungen an sich wohl schon vollkommen entscheidend sind.

Der zweite, bei der Destillation der ursprünglichen Flüssigkeit zwischen 100° und 120° übergehende Antheil war verdünnte Säure, welche sich übrigens schon in der Vorlage zum Theil in Milchsäure und Essigsäure zersetzte; — wenigstens gab sie beim Sättigen mit kohlensaurem Baryt, allerdings nach fast zweitägigem Stehen, meist Baryumlactat und Baryumacetat und nur wenig Acetylolactat.

Der Siedepunkt steigt über 120° schnell auf 200° und darüber, wo die Destillation stets abgebrochen wurde, da ich bei einer Probe die Beobachtung gemacht hatte, dafs bei höherer Temperatur Zersetzung der rückständigen Säure eintritt.

Das sehr geringe Destillat zwischen 120° und 200° ist gleichfalls wässerige Acetylomilchsäure, welche sich auch bald weiter zerlegt. Der Rückstand dagegen ist fast reine *Acetylomilchsäure* mit nur geringen Spuren von Milchsäure, wenn man wie angegeben verfährt. Dagegen enthält er von letzterer Säure um so gröfsere Mengen, je länger die Röhren erhitzt wurden, je mehr Zeit zwischen dieser Erhitzung und der Destillation verstrich und je langsamer man die Destillation selbst vor sich gehen liefs. Dieser Rückstand, die *Acetylomilchsäure*, ist syrupdick, so dafs er nach dem Erkalten kaum noch fliefst, löst sich sehr leicht und vollständig in Wasser und schmeckt rein und angenehm sauer, ohne kratzenden Nachgeschmack. Die Säure ist nicht ohne Zersetzung destillirbar, geht aber mit den Wasserdämpfen in ziemlich grofser Menge über, wobei sie freilich zum Theil in Milchsäure und Essigsäure zerlegt wird. Ueberhaupt ist sie in hohem Grade unbeständig und auch ihre Salze zersetzen sich sehr leicht.

Ihre Zusammensetzung wurde vorzugsweise durch Analyse des Baryumsalzes, welches unter den Metallderivaten, welche ich dargestellt habe, das beständigste zu sein scheint, ermittelt.

Die frisch bereitete wässerige Lösung der Acetylomilchsäure löst Baryumcarbonat unter Entwicklung von Kohlensäure leicht bis zu vollkommener Neutralisation auf. Man kann zuletzt etwas erwärmen, aber nur sehr kurze Zeit, weil aufserdem bei Ueberschufs des Carbonates leicht Zersetzung der Säure unter Bildung grofser Mengen Acetat und Lactat eintritt. Nach der Filtration läfst sich die Lösung des Salzes ohne viel Gefahr im Wasserbade verdampfen. Man erhält auf diese Weise einen dicken, farblosen Syrup, der beim Erkalten zäh wird, und unter dem Mikroscop betrachtet nur einige wenige, äufserst dünne Krystallnadeln enthält, welche sich nicht ohne Zersetzung vermehren lassen, denn auch beim Verdampfen der Lösung des Salzes im luftleeren Raume oder nur über Schwefelsäure bleibt es mit Ausnahme weniger solcher Nadeln vollkommen amorph.

Die zähe, amorphe Substanz trocknet unter der Luftpumpe so weit aus, dafs sie gummiartig, spröde und pulverisirbar wird. Nach dem Pulvern wurde sie noch so lange im luftleeren Raume gelassen, bis ihr Gewicht constant blieb; dann wurde zur Analyse geschritten. Sie enthielt noch Wasser, welches beim Erhitzen auf 100° nur theilweise fortgeht.

I. 0,1821 Grm., im Platinschiffchen auf 100° bis zu beendigter Gewichtsabnahme erhitzt, wogen nur noch 0,1689 Grm., hatten also 0,0132 Grm. oder 7,25 pC. Wasser verloren.

II. 1,2559 Grm. behielten nach dem Trocknen bei 100° noch das Gewicht von 1,1647 Grm., hatten also 0,0912 Grm. oder ebenfalls 7,25 pC. Wasser verloren.

III. 0,8412 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Verbrennen im Tiegel 0,3836 Grm. Baryumcarbonat, woraus sich 0,266767 Grm. Baryum oder 31,71 pC. berechnen.

IV. 0,1689 Grm. im Platinschiffchen wurden im Sauerstoffstrome verbrannt. Dabei waren entstanden : 0,0637 Grm. Wasser (0,007078 Grm. Wasserstoff) und 0,1495 Grm. Kohlensäure (0,040773 Grm. Kohlenstoff). Da das Salz vor dem Verbrennen schmilzt und sich stark aufbläht, war es aus dem Platinschiffchen zum Theil herausgetreten und mit den Wänden des Glasrohres in Berührung gekommen. Die Asche blieb von etwas unverbranntem Kohlenstoff grau gefärbt. Um die Menge desselben zu ermitteln, wurde das Verbrennungsrohr so zerschnitten, dafs die Stelle, wo die Asche lag, vollkommen von dem Asbest und Kupferoxyd enthaltenden Theile getrennt war, und die Asche dann in ein Becherglas gebracht. Mit Wasser befeuchtet reagirte sie vollkommen neutral. In Salzsäure löste sie sich unter Aufbrausen und liefs Kohle zurück, die auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen wieder gewogen wurde. Da das Filter mit der Kohle beim Verbrennen nur so viel Asche zurückliefs, als ihm selbst entsprach, so konnte die Kohle als reiner Kohlenstoff in Rechnung gezogen werden. Seine Menge betrug 0,0009 Grm. Aus 31,71 pC. Baryumcarbonat (Nr. III) berechnet sich ferner der in ihm enthaltende Kohlenstoff zu 2,78 pC.

V. Auf dieselbe Weise wie bei voriger Analyse erhielt ich von 0,3235 Grm. des Salzes 0,1120 Grm. Wasser (0,012444 Grm. Wasserstoff), ferner 0,2883 Grm. Kohlensäure (0,078627 Grm. Kohlenstoff) und 0,0021 Grm. unverbrannter Kohle, wozu noch 2,78 pC. Kohlenstoff im Baryumcarbonat kommen.

Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes mufs daher durch die Formel $C_5H_9BaO_5$ ausgedrückt werden.

	berechnet		gefunden			
			III.	IV.	V.	Mittel
C_5	60	27,59	—	27,45	27,74	27,60
H_9	9	4,14	—	4,19	3,85	4,02
Ba	68,5	31,49	31,71	—	—	31,71
O_5	80	36,78	—	—	—	36,67
	217,5	100,00				100,00.

Die beim Trocknen verlorene Wassermenge entspricht einem Molecul :

	berechnet		gefunden I. u. II.
Salz	217,5	93,36	92,75
H_2O	18,0	7,64	7,25
	235,5	100,00	100,00.

Die Formel $C_5H_9BaO_5$ unterscheidet sich von der des Baryumacetylolactates durch einen Mehrgehalt von einem Molecul Wasser. Man kann dieses, da es bei 100° nicht entweicht, beim Erhitzen auf 140° leicht austreiben, ohne dafs das Salz sich zersetzte oder nur färbte.

Es wurde im luftleeren Raume getrocknetes Salz daher auf 140° so lange erhitzt, bis das Gewicht nicht mehr abnahm, und das trockene Salz dann analysirt.

VI. 0,2067 Grm. verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0305 Grm. Wasser oder 14,76 pC.

VII. 0,1762 Grm. trockenes Salz hinterliefsen beim Verbrennen 0,0870 Grm. Baryumcarbonat (0,060503 Grm. Baryum).

VIII. 0,1754 Grm. gaben beim Verbrennen 0,0592 Grm. Wasser (0,006578 Grm. Wasserstoff). Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.

IX. 0,2103 Grm. gaben 0,0688 Grm. Wasser (0,007644 Grm. Wasserstoff), ferner 0,2064 Grm. Kohlensäure (0,055654 Grm. Kohlenstoff) und 0,0011 Grm. unverbrannter Kohle. 3,01 pC. Kohlenstoff mufsten aufserdem in der Asche sein.

Das bei 140° getrocknete Salz war also wirklich das *Baryumacetylolactat* in wasserfreiem Zustande.

	berechnet		gefunden VII.	VIII.	IX.	Mittel
C_5	60	30,07	—	—	30,00	30,00
H_7	7	3,51	—	3,75	3,63	3,69
Ba	68,5	34,34	34,34	—	—	34,34
O_4	64	32,08	—	—	—	31,97
	199,5	100,00				100,00.

Die Wasserbestimmung VI liefert den Beweis, dafs das lufttrockene Salz im Ganzen 2 Molecule Wasser enthielt.

	berechnet		gefunden
Salz	199,5	84,71	85,24
$2\,H_2O$	36,0	15,29	14,76
	235,5	100,00	100,00.

Aus den Zahlen 14,76 pC. Wasserverlust bei 140° und 7,25 pC. bei 100° ergiebt sich, dafs 7,51 pC. Wasser von der Gesammtmenge des lufttrockenen Salzes bei 140° erst ausgetrieben werden, d. h. aus dem bei 100° getrockneten noch 8,13 pC.

	berechnet		gefunden
$C_5H_7BaO_4$	199,5	91,73	91,87
H_2O	18,0	8,27	8,18
	217,5	100,00	100,00.

Dem unter der Luftpumpe möglichst ausgetrockneten Salze scheint also die Formel

$$C_5H_7BaO_4 + 2\,H_2O$$

zuzukommen, das bei 100° getrocknete dagegen ist

$$C_5H_7BaO_4 + H_2O.$$

Das Baryumacetylolactat löst sich in Wasser sehr leicht, leicht auch in absolutem Alkohol auf. Durch Aether wird die alkoholische Lösung flockig gefällt, die Flocken aber vereinigen sich bald wieder zu einer schmierigen, zähen Masse.

Mit dem Baryumacetylolactat führte ich auch die Spaltung der Acetylomilchsäure in Milchsäure und Essigsäure aus.

Es wurde die Lösung des Baryumsalzes mit einem Ueberschufs von Barytwasser etwa eine Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit dann mit Kohlensäure neutralisirt, filtrirt und das klare, heifse Filtrat mit einer gerade genügenden Menge von Zinksulfat gefällt. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim Erkalten, namentlich wenn sie ziemlich concentrirt war, Krystallkrusten in grofser Menge ab, deren Individuen ganz die Gestalt des gewöhnlichen *Zinklactates* hatten. Sie wurden von der Mutterlauge getrennt, abgepreſst und noch

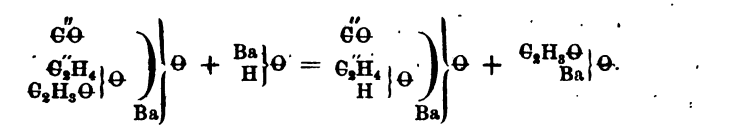
einmal aus heifsem Wasser auskrystallisirt, wieder zwischen Papier abgepreſst und an der Luft getrocknet.

0,2037 Grm. verloren bei 110° 0,0367 Grm. Wasser oder 18,02 pC.; die rückständigen 0,1670 Grm. hinterliefsen beim Verbrennen 0,0558 Grm. Zinkoxyd, woraus sich ein Zinkgehalt von 0,044778 Grm. oder 26,81 pC. berechnet. Das lufttrockene Zinklactat verlangt 18,18 pC. Wasser, das trockene Salz der Rechnung nach 26,75 pC. Zink.

Die von den Krystallkrusten abgegossene Mutterlauge wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelzink abfiltrirt und destillirt. Das Destillat reagirte stark sauer. Es wurde mit reinem Calciumcarbonat neutralisirt, die Lösung bis zu ziemlich beträchtlicher Concentration verdunstet und heifs mit Silbernitrat versetzt. Beim Erkalten schofs *Silberacetat* in seiner characteristischen Form in reichlicher Menge an.

0,1208 Grm. des abgepreſsten, mit kaltem Wasser abgewaschenen und getrockneten Silbersalzes hinterliefsen beim Verbrennen 0,0774 Grm. Silber oder 64,47 pC. Die Theorie verlangt 64,67 pC.

Die Acetylomilchsäure und ihre Salze werden also beim Kochen mit Baryumhydrat leicht in Lactat und Acetat zerlegt:



Von anderen Salzen der Acetylomilchsäure suchte ich zunächst das *Zinksalz* zu gewinnen, stiefs hierbei indessen auf ziemliche Schwierigkeiten.

Uebergiefst man Zinkcarbonat mit der Lösung der Acetylomilchsäure, so neutralisirt sich die Flüssigkeit selbst bei langem Stehen und häufigem Umrühren in der Kälte nicht vollkommen, leichter beim Erwärmen; indessen findet hierbei stets Zersetzung der Acetylomilchsäure statt. Das Filtrat krystallisirte beim Eindampfen fast vollständig. Beim Verbrennen der bei 110° getrockneten Krystalle hinterliefsen

0,2665 Grm. an Zinkoxyd 0,1015 Grm. = 0,08145 Grm. Zink oder 30,56 pC. Diese Zinkmenge hält ziemlich genau das Mittel zwischen der im Zinklactat (26,75 pC.) und Zinkacetat (35,52 pC.).

Der einzige Weg, auf welchem man Zinkacetylolactat darzustellen vermag, besteht in der genauen Zersetzung der Lösung des Baryumacetylolactates durch neutrales Zinksulfat.

Auch hierbei indessen mufs Erhitzung sorgfältig vermieden werden — man mufs das Baryumsulfat sich in der Kälte absetzen lassen und dann erst filtriren. So lange die Lösung noch eine nur sehr geringe Menge Baryumacetylolactat enthält, bleibt ein Theil des Baryumsulfates indessen mit grofser Hartnäckigkeit suspendirt. Ein einziger Tropfen verdünnter Zinksulfatlösung, welcher die doppelte Zersetzung vollendet, bringt leichtere Klärung hervor, so dafs man nach kurzem Stehen die Lösung des Zinkacetylolactates abgiefsen kann. Unter der Luftpumpe bleibt ein syrupartiger Rückstand, welcher gummiartig eintrocknet, stets aber eingebettete Krystalle von Zinklactat und Zinkacetat enthält.

Durch Uebergiefsen mit wenig absolutem Alkohol kann man das *Zinkacetylolactat* lösen. Bei schnellem Verdunsten im Vacuo bleibt es als gummiartige Masse zurück, welche nur vereinzelte Kryställchen, wahrscheinlich Acetat, einschliefst. Ist das Salz feingepulvert im luftleeren Raume ausgetrocknet, so zersetzt es sich beim Erhitzen auf 110° nicht merklich.

0,1668 Grm. bei 110° getrockneten Zinkacetylolactates hinterliefsen bei vorsichtigem Verbrennen 0,0408 Grm. Zinkoxyd = 0,032740 Grm. Zink oder 19,63 pC. Die Formel $C_5H_7ZnO_4$ verlangt 19,89 pC.

Das gummiartige Salz ist also wirklich *Zinkacetylolactat*. In trockenem Zustande verändert es sich nicht; aufserordentlich leicht zerlegt es sich indessen in Lösungen, sowohl in Wasser als in Alkohol. Dieselben zeigen bald saure Reaction

und scheiden, namentlich in concentrirterem Zustande, Krystallkrusten ab, welche zum gröfseren Theile aus Zinklactat bestehen, aber auch oft Krystalle von Zinkacetat beigemengt erkennen lassen. Dunstet man dann die Lösung unter der Luftpumpe ein, so krystallisirt Zinkacetat aus. Durch einige Male wiederholtes Lösen und Verdunsten kann man endlich die ganze Menge des Acetylolactates zum Krystallisiren bringen. Die Krystalle sind dann noch mit einem sauren Syrup imprägnirt, den man durch Aether ihnen leicht entziehen kann. Er besteht zum gröfseren Theile aus Milchsäure. Beim Verdampfen der Lösungen entweicht Essigsäure, am Geruch deutlich erkennbar, so wie daran, dafs die sauren Dämpfe nach der Condensation beim Kochen mit Silbercarbonat Silberacetat in den unverkennbaren platten Nadeln lieferten. Die Milchsäure war durch das Aussehen ihres Zinksalzes eben so bestimmt erkennbar.

Die beiden rückständigen Salze wurden durch Wasser möglichst getrennt.

Die leicht löslichen Krystalle wurden bei 100 bis 110° getrocknet und verbrannt.

0,1189 Grm. gaben 0,0522 Grm. Zinkoxyd oder 0,0419 Grm. Zink = 35,24 pC. Trockenes Zinkacetat verlangt 35,52 pC.

Der Rest dieses Salzes wurde in wenig warmem Wasser gelöst und mit Silbernitrat versetzt. Beim Erkalten schied sich Silberacetat aus.

Die schwer löslichen Krystalle waren nach Gestalt und ganzem Verhalten unzweifelhaft Zinklactat. Sie wurden daher nicht erst analysirt.

Es geht daraus hervor, dafs das Zinkacetylolactat sich in wässeriger und alkoholischer Lösung leicht in Zinklactat, Zinkacetat, freie Milchsäure und freie Essigsäure zersetzt.

Auch das *Kupfersalz* wurde durch Zerlegung von Baryumacetylolactat mit Kupfersulfat dargestellt. Eingedampft bildet es eine gleichfalls amorphe, gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse von blaugrüner Farbe. Es wuurde nicht weiter untersucht.

Alle drei erwähnten Salze der Acetylomilchsäure werden an der Luft feucht.

Das Silbersalz, durch Lösen von Silbercarbonat in freier Säure dargestellt, krystallisirt, aber ziemlich schwierig. Die Krystalle bestanden aus sehr dünnen verfilzten Nadeln, die als solche nur unter dem Mikroscop deutlich sichtbar waren, sonst Krusten und Körnchen bildeten. Es schwärzt sich sehr leicht beim Erwärmen.

Zerlegt man den Acetylomilchsäureäther durch einfaches Uebergiefsen mit Wasser, so gehört eine Zeit von mehreren Monaten zur Vollendung des Processes, selbst wenn die Reaction durch häufiges Schütteln unterstützt wird. Man erhält dabei indessen immer nur sehr wenig Acetylomilchsäure, indem bei der langen Mischung derselben mit Wasser der gröfste Theil in Milchsäure und Essigsäure zerlegt wird. Ferner scheint sich in gröfserer Menge als beim Erhitzen des Aethers mit Wasser der Essigäther zu bilden. Es macht sich nämlich der Geruch desselben deutlicher als sonst bemerkbar.

Ueber Sparteïn;

von *E. J. Mills* *).

Welche Formel dem Sparteïn, der von Stenhouse **) in *Spartium scoparium* entdeckten flüchtigen Base, zukomme, ist für die Chemiker längere Zeit zweifelhaft gewesen. Stenhouse stellte für diese Base die Formel $C_{15}H_{13}N$ auf, welche nicht beibehalten werden kann, wenn man das Atomgewicht des Kohlenstoffs C = 12 annimmt. Gerhardt ***) schlug defshalb die Formel $C_{16}H_{18}N$ vor, welche sich den von Stenhouse erhaltenen analytischen Resultaten gut anschliefst, ohne dafs er jedoch die Frage durch weitere Versuche entschieden hätte. Die Ansicht dieses berühmten Chemikers wurde natürlich in den meisten Lehrbüchern angenommen. Doch blieb die Frage noch unentschieden, und es schien einiges Interesse zu bieten, in neuen Versuchen Anhaltspunkte für die endliche Aufklärung nicht blofs bezüglich der Formel sondern auch der Constitution des Sparteïns zu gewinnen. Einige Resultate, die ich in dieser Richtung erhalten habe, theile ich in dem Folgenden mit.

Bei der Darstellung des Sparteïns befolgte ich im Wesentlichen das von Stenhouse angegebene Verfahren. Die Pflanze wurde einfach mit Wasser, welches schwach mit Schwefelsäure angesäuert war, ausgezogen. Der Auszug wurde dann auf ein kleines Volum eingedampft und mit caustischer Soda destillirt, bis das Destillat nicht mehr bitteren Geschmack oder alkalische Reaction zeigte. Das Destillat wurde nach Zusatz von Salzsäure im Wasserbad zur Trockne

*) Chem. Soc. Quart. Journ. XV, 1.

**) Diese Annalen LXXVIII, 15.

***) Traité de chim. organique IV, 236.

eingedampft, und durch Destillation dieses Rückstands mit festem Kalihydrat — wobei das Gemenge zuerst ganz schwach angefeuchtet wurde — ging die Base als ein dickes Oel über, nachdem schon lange vorher natürlich das stets auch vorhandene Ammoniak sich verflüchtigt hatte. Die Substanz wurde dann mit Natrium in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas mäfsig erwärmt, wodurch alles Wasser beseitigt wurde. (Es mag hier bemerkt werden, dafs kein anderes Verfahren, die Substanz zu entwässern, erfolgreich war; selbst als die Substanz zusammen mit Natrium 24 Stunden lang im leeren Raume stehen gelassen wurde, war sie nicht entwässert.) Das Sparteïn wurde nun von dem Natrium befreit und abermals, doch diefsmal nicht in einem Strome von Wasserstoffgas, destillirt. 150 Pfund der Pflanze gaben etwa 22 CC. Sparteïn.

Ich brauche die Eigenschaften dieser Base, welche schon von Stenhouse so gut beschrieben wurden, nicht noch einmal aufzuzählen. Zieht man ihren hohen Siedepunkt in Betracht, so liegt die Ansicht nahe, sie möge eine Diaminbase sein. Dieser Umstand, zusammen mit dem Geruch, der deutlichen narcotischen Wirkung und anderen Eigenschaften, liefsen mich hoffen, das Sparteïn möge sich homolog mit Nicotin erweisen. Verdoppelt man nämlich Gerhardt's Formel, so hat man für die beiden, in ihrem chemischen Character sich so nahe stehenden Basen :

Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$; Sparteïn $C_{16}H_{26}N_2$.

Doch fand diese Erwartung keine Bestätigung durch meine Analysen (für die zweite Analyse war die Substanz noch einmal destillirt worden) :

	I.	II.
Kohlenstoff	76,86	76,86
Wasserstoff	11,42	11,47
Stickstoff	—	—

Diese Resultate stimmen mit den von Stenhouse erhaltenen so nahe überein, dafs sie wohl als der wahre Ausdruck der Zusammensetzung des Sparteïns betrachtet werden können, welches hiernach ein Diamin $C_{15}H_{26}N_2$ ist, uud diese Formel wird in unzweideutiger Weise durch das Verhalten des Sparteïns zu Jodäthyl bestätigt.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Zahlen, welche sich nach den von Gerhardt und von Stenhouse aufgestellten Formeln berechnen, und die von Stenhouse und mir gefundenen :

Gerhardt's Formel		Stenhouse's Formel		Gefunden	
				Stenhouse	Mills
C_{16}	78,05	C_{15}	76,92	76,69	76,86
H_{26}	10,57	H_{26}	11,11	11,09	11,44
N_2	11,38	N_2	11,97	—	—

Sparteïnsalze. — Die mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure gebildeten Salze sind amorphe harzartige, zur Analyse nicht geeignete Massen. Das oxalsaure Salz wurde erhalten durch Neutralisiren der wässerigen Lösung der Base mit Oxalsäure und Eindampfen; die Krystalle waren nadelförmig und nur schwierig zu erhalten.

Um für die Formel des Sparteïns weitere Stützpunkte zu gewinnen, habe ich einige seiner Doppelsalze untersucht.

Das Platindoppelsalz scheidet sich bei Zusatz einer Platinchloridlösung zu einer Lösung von Sparteïn in Salzsäure als ein gelbes krystallinisches Pulver aus. Es läfst sich leicht durch Lösen in heifser Salzsäure, Filtriren und Krystallisation aus dieser Lösung reinigen, und bei einiger Sorgfalt lassen sich grofse Krystalle mit glänzenden Flächen erhalten. Die Analyse des im leeren Raume getrockneten Doppelsalzes ergab Zahlen, welche der Formel $C_{15}H_{26}N_2$, 2 HCl, 2 $PtCl_2$ + 2 H_2O entsprechen :

	berechnet :		gefunden : Stenhouse				Mills		
C_{15}	180,0	26,38	26,55	26,33			26,35	27,01	
H_{32}	32,0	4,69	4,99	4,74			4,92	5,28	
N_2	28,0	4,11	—	—			—	—	
Cl_6	213,0	31,22	—	—			—	—	
Pt_2	197,4	28,91	29,02	28,63	28,73	28,75	28,71	29,16	29,49
O_2	32,0	4,69	—	—			—	—	
	682,4	100,00.							

Das Golddoppelsalz war von Stenhouse auch dargestellt aber nicht analysirt worden. Ich erhielt es mit allen von diesem Chemiker dafür angegebenen Eigenschaften. Es ergab 32,18 pC. Gold; nach der Formel $C_{15}H_{26}N_2$, 2 HCl, $AuCl_3$ berechnen sich 32,27 pC. Es geht hieraus hervor, dafs die salzsauren Salze der Diamine sich bald mit 1, bald mit 2 Aeq. eines Metallchlorids verbinden können.

Ich habe auch das Jodzink- und das Chlorzink-Doppelsalz des Sparteïns dargestellt. Man erhält sie leicht durch mäfsiges Erhitzen einer Sparteïnlösung mit Jodwasserstoffsäure und Jodzink oder mit Chlorwasserstoffsäure und Chlorzink. Das Jodzink-Doppelsalz krystallisirt in feinen Nadeln, die sich an der Luft leicht braun färben; es ergab, im leeren Raume getrocknet, 62,39 pC. Jod, während sich nach der Formel $C_{15}H_{26}N_2$, 2 HJ, 2 ZnJ 62,78 pC. berechnen. Das Chlorzink-Doppelsalz krystallisirt in schönen, bis zu ½ Zoll langen Nadeln, welche weifs, ziemlich hart und glänzend sind und vermuthlich die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}N_2$, 2 HCl, 2 ZnCl haben.

Einwirkung des Jodäthyls auf Sparteïn. — Die, zur Zeit der Entdeckung des Sparteïns noch nicht bekannte, Einführung von Aethyl hat sich als höchst nützlich zur Feststellung der Constitution dieser Base erwiesen. Werden gleiche Volume Sparteïn, gewöhnlicher (wie in England ge-

bräuchlich) mit Holzgeist versetzter Weingeist und Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre etwa eine Stunde lang auf 100° C. erhitzt, so färbt sich das Gemische dunkel und es scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallen einer äthylirten Verbindung aus, welche in kaltem Alkohol wenig löslich, in heifsem Alkohol leicht löslich und in Wasser in hohem Grade löslich ist. Diese Substanz wurde durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol rein erhalten, und ergab, im leeren Raume getrocknet, Zahlen, welche der Formel

$$C_{17}H_{32}N_2J_2 = [C_{15}H_{27}(C_2H_5)N_2]''J_2$$

entsprechen :

	berechnet		gefunden	
C_{17}	204	39,38	39,60	38,99
H_{32}	32	6,18	6,42	6,43
N_2	28	5,40	—	—
J_2	254	49,04	49,00	49,04
	518	100,00.		

Die Bildung dieser Verbindung zeigt in sehr befriedigender Weise, dafs das Sparteïn zu den Diaminen gehört *). Die Jodverbindung krystallisirt in langen, von einem gemeinsamen Mittelpunkt aus strahlig gruppirten Nadeln. Bei Behandlung mit

*) Bei der oben beschriebenen Einwirkung zwischen Jodäthyl und Sparteïn bildet sich ein secundäres Product, welches in geringer Menge in den alkoholischen Flüssigkeiten gefunden wird, mit welchen das einfach-äthylirte Dijodid gewaschen wurde. Diese Substanz ist weifs, äufserst löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Wasser. Aus letzterer Flüssigkeit krystallisirt bildet sie kleine deutliche, fast quadratische, rhombische Krystalle. Ich bestimmte den Jodgehalt dieser Substanz und den Platingehalt des damit erhaltenen Platindoppelsalzes; ich fand 36,25 pC. J und 27,95 pC. Pt. Diese Zahlen stimmen unter einander nicht überein, und ich bedaure, dafs ich mir nicht genug Substanz verschaffen konnte, um den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu bestimmen.

siedender Kalilösung bleibt die Verbindung unverändert; aber Silberoxyd verwandelt sie, wenn in wässeriger Lösung, rasch in das stark alkalisch reagirende Oxydhydrat:

$$[C_{15}H_{27}(C_2H_5)N_2]\left\{\begin{matrix}OH\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die Zusammensetzung wurde durch eine Analyse des Platindoppelsalzes bestätigt. Dieses wurde dargestellt durch Behandlung der Jodverbindung mit Chlorsilber und der so gebildeten Chlorverbindung mit Platinchlorid *in der Kälte*; auf diese Art wurde ein halbkrystallinischer Niederschlag erhalten, welcher in Wasser, in Alkohol und noch leichter in Salzsäure löslich war und, im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, 29,07 pC. Platin ergab, während die Formel

$$C_{17}H_{32}N_2Pt_2Cl_6 = [C_{15}H_{27}(C_2H_5)N_2]Cl_2, 2PtCl_2$$

29,26 pC. Platin verlangt.

Das dem einfach-äthylirten Dijodid entsprechende Dichlorid ist weniger leicht zu erhalten und krystallisirt gleichfalls in Nadeln. Es bildet mit Chlorzink ein schönes, leicht in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Einwirkung des Jodäthyls auf Aethyl-Sparteïn. — Wird das Hydrat der letzteren Base, erhalten durch Behandlung des Jodids mit Silberoxyd, mit Alkohol und Jodäthyl in geschlossenen Röhren bei 100° kurze Zeit digerirt, so erhält man bei nachherigem Eindampfen der Flüssigkeit eine, stets mit freiem Jod verunreinigte, krystallinische Jodverbindung, welche wesentlich von dem Jodid der einfach-äthylirten Base verschieden ist. Indem man das Eindampfen in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas vor sich gehen läfst, beseitigt man einen grofsen Theil des beigemengten Jods und erhält man die Substanz beträchtlich reiner. Die neue Jodverbindung krystallisirt aus Alkohol in kurzen kleinen Krystallen; sie ist leichtlöslich in Wasser. Bei Behandlung mit Silberoxyd giebt sie eine stark alkalische Lösung. Bei dem

Kochen mit Chlorsilber wird die Jodverbindung zu der entsprechenden Chlorverbindung umgewandelt, welche letztere zerfliefslich und nicht leicht in Krystallen zu erhalten ist. Die Chlorverbindung giebt mit Platinchlorid ein voluminöses blafsgelbes Platindoppelsalz, welches aus der Lösung in schwachem Weingeist in strahligen Aggregaten krystallisirt. Es ist leichtlöslich in Wasser; durch eine Mischung von Alkohol und Aether wird es nicht vollständig gefällt; es ergab 28,64 pC. Platin.

Mangel an Material hinderten mich, diese Versuche in gröfserem Mafsstabe anzustellen. Die einfachste Deutung der eben beschriebenen Beobachtungen wäre die Annahme, dafs sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das einfach-äthylirte Sparteïn die Jodverbindung der zweifach-äthylirten Base

$$C_{19}H_{36}N_2J_2 = [C_{15}H_{26}(C_2H_5)_2N_2]''J_2$$

bilde, welche bei Behandlung mit Silberoxyd das ätzende Hydrat des Diammoniums:

$$C_{19}H_{38}N_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_{15}H_{26}(C_2H_5)_2N_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

und dann bei Behandlung mit Salzsäure und Platinchlorid das Platindoppelsatz

$$C_{19}H_{36}N_2Pt_2Cl_6 = [C_{15}H_{26}(C_2H_5)_2N_2]''Cl_2,\ 2\,PtCl_2$$

giebt. Nach der letzteren Formel berechnen sich 28,10 pC. Platin; gefunden wurden, wie oben angegeben, 28,64 pC.; das Salz war vermuthlich noch mit einer kleinen Menge der entsprechenden Verbindung der einfach-äthylirten Base verunreinigt.

Die Resultate dieser Untersuchung zeigen in unzweideutiger Weise, dafs das Sparteïn ein tertiäres Diamin mit der Formel

$$C_{15}H_{26}N_2 = (C_{15}H_{26})^{VI}N_2$$

ist. Weitere Untersuchung ist noch nöthig, um einige Einsicht in die Natur des zusammengesetzten Atoms $(C_{15}H_{26})^{VI}$

zu geben, welches an die Stelle von 6 Aeq. Wasserstoff tritt.

Die hier beschriebenen Versuche mit Sparteïn wurden in Prof. Hofmann's Laboratorium ausgeführt.

Chemisch-physiologische Notizen;

von stud. med. *Berthold Wicke* in Göttingen.

Nachstehende Analysen hatte ich in diesem Sommer Gelegenheit im Laboratorium meines Bruders, des Prof. Wilh. Wicke, auszuführen, und ich unterlasse nicht sie mitzutheilen, da möglicherweise dieses oder jenes daraus für die vergleichende Zoochemie einigen Werth hat.

1. *Analysen von Eischalen.* — Die Bestandtheile sind bei allen kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia, phosphorsaure Erden und organische Materie, wobei stets die Menge des kohlensauren Kalks bei weitem überwiegt.

	Ardea cinerea	Larus argentatus	Phasianus colchicus	Anser domest.	Gallus domest.	Anas domest.
	Fischreiher	Silbermöve	Fasan	Gans	Huhn	Ente
Kohlens. Kalk	94,60	91,96	93,33	95,26	93,70	94,42
Kohlens. Magnesia	0,69	0,76	0,66	0,72	1,39	0,50
Phosphors. Salze	0,42	0,83	1,37	0,47	0,76	0,84
Organische Substanzen	4,30	6,45	4,64	3,55	4,15	4,24
	100,01	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Bei den phosphorsauren Erden waren stets auch geringe aber qualitativ deutlich nachweisbare Mengen von phosphorsaurem Eisenoxyd.

Das Ei der Silbermöve enthält relativ am wenigsten Kalk und am meisten organische Substanzen, woraus sich

vielleicht seine, im Vergleich zu den übrigen geringe Festigkeit erklärt. Die Analyse des Hühnerei's giebt etwa Mittelzahlen zu zwei von Schlofsberger aufgeführten Analysen, die folgende sehr verschiedene Zahlen geben :

	(Prout)		(Vauquelin).
CaO, CO^2	97	und	89,6
$3\,CaO, PO^5 + 3\,MgO, PO^5$	1		5,7
Organische Substanzen	2		4,7.

Solche Differenzen rechtfertigen die Vermuthung, dafs die Art der Nahrung grofsen Einflufs auf die Zusammensetzung der Eischalen übt.

2. *Analysen der Schale und des Schalendeckels von Helix pomatia, Weinbergschnecke.*

	Gehäuse	Deckel
Kohlens. Kalk	96,07	86,75
Kohlens. Magnesia	0,98	0,96
Phosphors. Erden	0,85	5,36
Phosphors. Eisenoxyd		0,16
Kieselerde	1,15	0,35
Organische Substanzen	0,95	6,42
	100,00	100,00.

Diese Schnecke schliefst bekanntlich im Herbste ihr Gehäuse mit einem Deckel und bringt dann den Winter in der Erde zu. Im Frühlinge, wenn das Thier wieder erwacht, wird der Deckel abgestofsen und kann dann sehr leicht an Grabenufern u. s. w. gesammelt werden. Merkwürdig ist, dafs der Deckel, dem die glänzende Oberfläche des Gehäuses ganz fehlt, in seiner Zusammensetzung, namentlich in der Menge des phosphorsauren Kalks, so erheblich von der Zusammensetzung des Gehäuses abweicht. Wie das zugeht, möchte zu einer interessanten physiologischen Untersuchung Veranlassung geben.

Die von Schlofsberger aufgeführte Analyse des Gehäuses giebt nur kohlensauren Kalk und organische Sub-

stanzen als Bestandtheile an : 98,5 CaO, CO^2 und 1,5 organische Substanzen (Joy, diese Annalen LXXXII, 365), während doch auch Phosphorsäure, Magnesia, Kieselerde, und zwar letztere in relativ nicht geringer Menge, vorhanden sind. Dagegen stimmt meine Analyse des Deckels ziemlich genau mit der von meinem Bruder gegebenen überein (diese Annalen LXXXVII, 224); nur ist dort die, freilich geringe Menge der Kieselerde nicht angegeben.

3. *Analysen von Fischknochen.*

Knochenschilde von *Accipenser sturio*, Stör	
Kohlens. Kalk	3,42
Kohlens. Magnesia	0,22
Phosphors. Erden	47,37
Phosphors. Eisenoxyd	0,10
Chlornatrium	1,18
Chlorkalium	0,18
Schwefels. Natron	0,41
Organische Substanzen	47,12
	100,00.

Gehörknöchelchen (Gehörsteine) von *Gadus morrhua*, Cabliau	
Kohlens. Kalk	90,03
Kohlens. Magnesia	0,22
Phosphors. Erden	0,54
Schwefels. Kalk	0,29
Organische Substanzen	8,92
	100,00

Wie in allen ächten Knochen, ist auch bei den Knochenschilden die Menge des kohlensauren Kalks gering gegen die des phosphorsauren Kalks. Das Vorkommen von Alkalisalzen in den Fischknochen und Schuppen ist schon früher beobachtet worden, so von v. Bibra. Die Gehörsteine dagegen sind blofse Concretionen, und sind auch in ihrer Zusammensetzung, namentlich in dem grofsen Gehalt an kohlensaurem Kalk, den Eischalen u. s. w. sehr ähnlich.

Ueber das Acetylen und das gebromte Acetylen;

von *Reboul* *).

Ich habe in einer vorhergehenden Mittheilung **) angegeben, dafs, wenn man die Bromverbindung des gebromten Aethylens tropfenweise in einen Ueberschufs einer siedenden alkoholischen Kalilösung fallen läfst, welche in einem Kolben enthalten ist aus welchem vorher durch kurzes Kochen die Luft ausgetrieben wurde, sich aufser dem zweifach-gebromten Aethylen $C_4H_2Br_2$ ein aus Acetylen und gebromtem Acetylen bestehendes Gasgemische bildet. Um dieses Gasgemische von den Dämpfen von Alkohol und zweifach-gebromtem Aethylen, die es mit sich reifst, zu befreien, leitet man es durch zwei oder drei Waschflaschen, welche zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt sind und in denen die Luft durch Kohlensäuregas ersetzt wurde, welches man dann durch rasches Schütteln des über Quecksilber aufgefangenen Gases mit einer kleinen Menge wässeriger Aetzkalilösung absorbirt werden läfst.

Das auf diese Art erhaltene Gas erhitzt sich, wenn es mit Luft in Berührung kommt, unter Hervorbringung eines phosphorescirenden Scheines und Bildung weifser, stark riechender Dämpfe, welche Bromwasserstoffsäure enthalten, aber ohne Abscheidung von Kohle. Wird das Gas zu reinem Sauerstoffgas gebracht, so detonirt es sofort mit Hervorbringung einer glänzenden purpurfarbenen Flamme und unter Bildung von Bromwasserstoffsäure, Wasser, Kohlensäure und Ausscheidung eines reichlichen Rückstands von Kohle.

*) Compt. rend. LV, 136.

**) Vgl. diese Annalen CXXIV, 267.

Dieses Gasgemische, welches wie das Acetylen C_4 in 4 Vol. enthält, wird vollständig durch Brom absorbirt, unter Bildung der Bromverbindungen von zweifach-gebromtem Aethylen und von dreifach-gebromtem Aethylen, $C_4H_2Br_4$ und C_4HBr_5; da das Acetylen mit Brom nur die erstere dieser beiden Verbindungen, ohne bemerkliche Spuren der zweiten, hervorbringt, so wird man zu der Annahme geführt, dafs das das Acetylen begleitende Gas gebromtes Acetylen, C_4HBr, sei.

Diese Annahme wird in hohem Grade wahrscheinlich gemacht durch die Resultate der Untersuchung, wie ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür auf jenes Gasgemische einwirkt. Dieses wird nämlich durch das genannte Reagens vollständig absorbirt, unter Bildung eines rothen, aus der Acetylen-Kupferverbindung bestehenden Niederschlages und vollständiger Zersetzung des bromhaltigen Gases, welches zu der Bildung des rothen Niederschlages beiträgt gemäfs der Gleichung :

$$C_4HBr + 3Cu_2O = C_4HCu_2 + BrCu + 3CuO,$$

so dafs, da man unter Anwendung eines Ueberschusses von Ammoniak operirt, jedem Atom der Verbindung C_4HBr 4 At. Kupferoxyd CuO entsprechen müssen. Das findet auch in der That statt; denn wenn man zuerst die in dem Gasgemische enthaltene Menge dieser bromhaltigen Verbindung, durch eine Ermittelung des Bromgehalts mittelst Kalk, bestimmt, und nun ein bekanntes Volum des Gasgemisches durch ein gleichfalls bekanntes Volum farbloser ammoniakalischer Kupferchlorürlösung — die in der kleinen Glocke bereitet wird, in welcher die Absorption vor sich geht — absorbiren läfst, so findet man bei Vergleichung der dunkelblauen Färbung, welche die Flüssigkeit angenommen hat, mit der einer titrirten ammoniakalischen Kupferoxydlösung, welche man in eine der ersteren ganz gleiche Glocke bringt und mit Wasser so lange verdünnt bis die Intensitäten der Färbungen beider Flüssig-

keiten genau gleich sind, dafs auf jedes Atom C_4HBr nahezu 4 At. Kupferoxyd frei geworden sind. Was den Bromgehalt des gebromten Acetylens betrifft, so findet man ihn in der über dem rothen Niederschlage stehenden Flüssigkeit in der Form von Bromammonium.

Diese Einwirkung der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung auf das gebromte Acetylen giebt ein neues Hülfsmittel ab, ziemlich grofse Mengen Acetylen in sehr kurzer Zeit zu erhalten. Läfst man das in der oben angegebenen Weise erhaltene Gasgemische durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbiren, so werden beide Bestandtheile desselben, das Acetylen und das gebromte Acetylen, zur Acetylen-Kupferverbindung, welche man nur durch Decantiren zu waschen und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu behandeln braucht, um ein Gas zu erhalten, das aus reinem Acetylen mit nur unerheblichen Mengen (1 bis 2 Tausendtel höchstens) eines bromhaltigen Körpers besteht. Dieses Gas zeigt die Zusammensetzung und die Mehrzahl der Eigenschaften des von Berthelot untersuchten Acetylens, mit dem Unterschiede jedoch, welcher wohl auf einem eigenthümlichen Fall von Isomerie beruhen könnte, dafs es bei Einwirkung von Brom die Bromverbindung $C_4H_2Br_4$ giebt, neben einer kleinen Menge (6 bis 8 pC. ungefähr) einer krystallinischen Verbindung, auf welche ich später zurückkommen werde und deren Formel C_4HBr_3 ist.

Ich habe umsonst versucht, das gebromte Acetylen vollkommen frei von Acetylen zu erhalten; aber ich habe mir ein Gemische dieser beiden Gase verschaffen können, welches 80 und selbst 85 pC. von der ersteren Verbindung enthielt (das Gasgemische, von welchem bisher die Rede war, enthält davon nur etwa 40 pC.). Um ein solches Gasgemische zu erhalten, nimmt man die unten in der ersten Waschflasche

abgeschiedene bromhaltige Flüssigkeit, welche Nichts Anderes ist, als eine Lösung von gebromtem Acetylen mit noch etwas Acetylen in zweifach-gebromtem Aethylen. Diese Flüssigkeit (welche man nur mit Vorsicht handhaben darf, denn sie entzündet sich bei Berührung mit der Luft) wird in einem kleinen, mit Kohlensäure gefüllten Destillationsapparat gelinde erwärmt, bis das zweifach-gebromte Aethylen überzugehen beginnt, was gegen 80° ungefähr stattfindet. Man erhält auf diese Art ein Gas, welches man durch rasches Schütteln mit wässeriger Kalilösung von Kohlensäure befreit, und dessen Volum 50- bis 60mal mehr beträgt als das der bromhaltigen Flüssigkeit, aus welcher es dargestellt wurde. Es entzündet sich an der Luft von selbst, unter Hervorbringung einer purpurfarbenen Flamme, wobei Bromwasserstoffsäure, Wasser und Kohlensäure entstehen und Kohle ausgeschieden wird. Die letzten Portionen dieses Gases enthalten, nach der in ihnen gefundenen Menge Brom, 84 bis 85 pC. gebromtes Acetylen.

Das gebromte Acetylen ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, aber unter einem Druck von etwa 3 Atmosphären verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit. Es ist ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht löslich in zweifach-gebromtem Aethylen, welches bei 15° sein 50- bis 60faches Volum von dieser Verbindung zu lösen scheint, während es nur sein 2faches Volum Acetylengas löst.

Beachtet man, dafs das Gasgemische aus Acetylen und gebromtem Acetylen, welches nur 35 bis 40 pC. von dem letzteren enthält, sich an der Luft nur unvollständig, ohne glänzende Flamme und ohne Ausscheidung von Kohle, oxydirt und nur in reinem Sauerstoffgas sich sofort entzündet, während ein Gasgemische mit dem doppelten Gehalt an gebromtem Acetylen in Berührung mit der Luft sofort,

mit purpurfarbener Flamme und unter Ausscheidung von Kohle, brennt, so scheint es mir erwiesen, dafs die Selbstentzündlichkeit wirklich dem gebromten Acetylen und nicht etwa einer möglicherweise in Spuren in dem Gasgemische vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindung zukommt, da im letzteren Falle das Gasgemische sich immer in derselben Weise verhalten, nämlich bei geringerem wie bei gröfserem Gehalt an gebromtem Acetylen sich an der Luft entzünden müfste. Diese Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit ist um so sonderbarer für das bromhaltige Derivat eines Kohlenwasserstoffs, als man sie an dem Kohlenwasserstoff selbst keineswegs findet; doch kann man sich diese Verschiedenheit erklären, wenn man beachtet, dafs zu der zweifachen Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Kohlenstoff und zum Wasserstoff jetzt noch eine dritte Verwandtschaft, die des Broms zum Wasserstoff, kommt, welche zusammen mit den beiden ersteren Verwandtschaften dahin strebt, die ternäre Verbindung bei Berührung derselben mit der Luft oder mit Sauerstoff sich zerstören zu lassen.

Die Bromverbindung des gebromten Aethylens giebt somit bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung drei verschiedene Producte, welche sich bei drei gleichzeitig vor sich gehenden Reactionen bilden :

1) das zweifach-gebromte Aethylen $C_4H_2Br_2$, in Folge der Elimination von 1 Mol. Bromwasserstoff :

$$C_4H_3Br_3 - HBr = C_4H_2Br_2;$$

2) das gebromte Acetylen, durch Elimination eines zweiten Mol. Bromwasserstoff :

$$C_4H_2Br_2 - HBr = C_4HBr,$$

welche Reaction derjenigen vergleichbar ist, durch welche Sawitsch das Acetylen aus gebromtem Aethylen erhielt;

übrigens giebt das zweifach-gebromte Aethylen direct mit alkoholischer Kalilösung das entzündliche Gas;

3) das Acetylen selbst, durch gleichzeitiges Austreten von HBr und von Br_2 :

$$C_4H_3Br_3 - HBr - Br_2 = C_4H_2,$$

und in dem letzteren Falle oxydirt das ausgetretene Brom den Alkohol ohne sich selbst zu oxydiren, denn man findet in dem Rückstand ameisensaures Kali ohne eine Spur von bromsaurem Kali.

Läfst man sich durch die Analogie leiten, so wird man ganz natürlich zu dem Versuche geführt, das reine gebromte Acetylen in der Art zu erhalten, dafs man die Bromverbindung des zweifach-gebromten Aethylens an der Stelle der Bromverbindung des gebromten Aethylens anwendet. Wenn die drei Reactionen, welche für die letztere Verbindung statthaben, auch bei der ersteren eintreten, so mufs das Product der Reaction *3*, als das allein gasförmige, leicht zu isoliren sein :

$$C_4H_2Br_4 - HBr - Br_2 = C_4HBr.$$

Und das bestätigt auch der Versuch, denn man erhält auf diese Art sofort ein Gas, welches an der Luft mit purpurfarbener, stark rufsender Flamme brennt, aber doch noch, wenn auch in geringer Menge, Acetylen enthält, welches vielleicht in Folge des Austretens von Br_4 entstanden ist.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von L. Carius, a. o. Prof. in Heidelberg.

17. Ueber eine neue Classe von Verbindungen des Bleies;

von *L. Carius.*

(Hierzu Fig. 1 bis 5 auf Tafel I).

Unter den bis dahin bekannten Bleiverbindungen der unorganischen oder organischen Chemie ist keine, welche, gestützt auf ihre Dampfdichte oder ihre chemischen Eigenschaften, über die Gröfse des Atomgewichtes des Bleies mit Sicherheit entscheiden liefse. Die von mir dargestellten Verbindungen können entweder gedacht werden als Verbindungen von essigsaurem Blei mit Chlor-, Brom- oder Jod-Blei, oder besser als dem Glycolchloracetin analoges Bleichloracetin u. s. w.

$$ClPb,\ C_2H_3PbO_2 \text{ oder } \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\Big| \begin{matrix} C_2H_3O \\ Pb \end{matrix}.$$

In jedem Falle ist durch die Existenz solcher intermediären Verbindungen des Bleies der Nachweis seiner zweiäquivalentigen Natur und der Nothwendigkeit der Verdoppelung seines Atomgewichtes, Pb = 207,4, geliefert.

Diese neuen Verbindungen entstehen entweder 1) durch directes Zusammenbringen von frisch gefälltem Chlor-, Brom- oder Jod-Blei mit essigsaurem Blei und Essigsäurehydrat, welches dabei nur als Lösungsmittel wirkt. Uebergiefst man z. B. ein inniges Gemenge von frisch gefälltem Chlorblei und wasserfreiem essigsaurem Blei mit so viel Essigsäurehydrat, dafs eine dickflüssige Masse entsteht, so erstarrt diese

nach einigen Secunden unter Temperaturerhöhung zu einer festen, weifsen, unkrystallinischen Masse, welche durch Auspressen von der Essigsäure befreit werden kann; stellt man den Versuch aber im zugeschmolzenen Rohre an, und erhitzt nach dem Erstarren der Masse auf 130 bis 140°, so erhält man die Verbindung in mikroscopischen Krystallen derselben im Folgenden beschriebenen Form.

2) Eine zweite allgemeine Entstehungsweise der Körper ist die Zersetzung von Chlor-, Brom- oder Jod-Verbindungen der Alkoholradicale durch essigsaures Blei. Diese Zersetzungen finden in allen Fällen, auch bei Anwendung sehr überschüssiger Chlor-, Brom- oder Jod-Verbindung, und wenn diese sehr leicht zerlegbar sind, wie Jodäthyl, Jodamyl u. s. w., zunächst nach folgender Gleichung statt :

$$ClC_2H_5 + O_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Pb\end{matrix}\right. = O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right. + \begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}\right.,$$

oder $$Br_2C_2H_4 + \left(O_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Pb\end{matrix}\right.\right)_2 = O_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\C_2H_4\end{matrix}\right. + \left(\begin{matrix}O\\Br\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}\right.\right)_2.$$

Ist ein Ueberschufs der Chlor-, Brom- oder Jodverbindung des Alkoholradicales angewandt, so wirkt diese je nach ihrer verschiedenen Natur mehr oder weniger leicht auf die entstandene Bleiverbindung, und bildet damit nochmals essigsauren Aether und Chlor-, Brom- oder Jodblei, z. B. :

$$\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}\right. + ClC_2H_5 = O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right. + Cl_2Pb.$$

Bei allen bis jetzt untersuchten Verbindungen indessen, nämlich bei ClC_2H_5, ClC_5H_{11}, $Cl_2C_2H_4$, BrC_2H_5, $Br_2C_2H_4$, JC_2H_5, JC_5H_{11}, liefs sich stets beobachten, dafs zur Erfüllung der zweiten Gleichung eine merkliche Erhöhung der Temperatur erforderlich ist. Besonders gut läfst sich diefs bei den weniger leicht zerlegbaren Aethylen-Chlorür und -Bromür beobachten. So wird Aethylenchlorür, wenn es im Ueberschufs mit wasserfreiem essigsaurem Blei und Essigsäurehydrat im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt wird, leicht

unter Bildung von neutralem essigsaurem Glycol und Bleichloracetin zerlegt, und letzteres durch das überschüssige Aethylenchlorür erst bei einer Temperatur von nahe 220° in neutrales essigsaures Glycol und Chlorblei verwandelt. Hier beträgt also die nothwendige Temperaturerhöhung etwa 40°; bei Aethylenbromür scheint sie nicht ganz so grofs zu sein, die Bildung von Bleibromacetin findet bei 160 bis 170°, die Umwandlung des letzteren zu Bromblei gegen 200° statt. Bei den anderen leicht zersetzbaren Chlor-, Brom- oder Jod-Verbindungen ist allerdings, wenn ein Ueberschufs derselben angewandt wurde, die erste Reaction, Bildung von Bleichloracetin u. s. w., auch schon von der Bildung von etwas Chlorblei u. s. w. begleitet, welche letztere aber erst allmälig und auf Kosten des erst gebildeten Bleichloracetins zunimmt.

Um die Chlor- oder Brom-Verbindung in möglichst grofsen Krystallen zu erhalten, erhitzt man am besten Aethylen-Chlorür oder -Bromür, 1 Mol., entwässertes essigsaures Blei, 2 Mol. *), und Essigsäurehydrat, 1 Mol., im zugeschmolzenen Rohre auf 180°, bis sich nach einigen Stunden die Krystalle nicht mehr vermehren. Die Jodverbindung habe ich durch Erhitzen von 1 Mol. Jodäthyl mit wenig mehr als 1 Mol. wasserfreiem essigsaurem Blei und mit 1 Mol. Essigsäurehydrat im zugeschmolzenen Rohre auf 140° krystallisirt erhalten. Die so erhaltenen Krystalle der Verbindungen werden mit Essigsäurehydrat gewaschen, und nach dem Abtrocknen auf Fliefspapier im luftverdünnten Raume über Aetzkalk von der Essigsäure befreit.

Bleichloracetin krystallisirt von den drei Verbindungen am leichtesten in grofsen Krystallen, die ich bis 4^{mm} lang

*) 1 Mol. $= O_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Pb\end{matrix}\right.$.

erhielt. Die Krystalle sind monoklinoëdrische Prismen mit den Flächen der negativen Pyramide, ∞ P . — P, häufig mit dem Orthopinakoïd, ∞ P ∞ (Fig. 1, Taf. I), sehr selten treten sehr klein die Flächen + P auf; sie sind meist sternförmig und zu Häufchen verwachsen, und zwar oft mit einer vorderen Fläche von ∞ P, so dafs entweder wie in Fig. 2 die Hauptaxen beider Individuen parallel sind, oder die beiden Hauptaxen einen, wie es scheint ohne Regel, bald sehr spitzen, bald bis gegen 60 bis 70° grofsen Winkel miteinander bilden. Eine zweite sehr häufig vorkommende Verwachsung stellt eigenthümliche schiefwinkelige Durchkreuzungen dar, und scheint so gebildet, dafs eine Parallelfläche von — P des zweiten auf eine vordere Fläche ∞ P des ersten Individuums trifft; Fig. 3 stellt einen solchen Zwilling dar. Die Krystalle sind durchsichtig und besitzen sehr starken Glanz, so dafs sie sich sehr gut messen liefsen; da die angegebenen Formen aber die einzigen vorkommenden sind, so läfst sich das Axenverhältnifs und der Winkel der Klinodiagonale und Hauptaxe nicht finden. Die Resultate der Messungen sind :

∞ P : ∞ P im Hauptschnitte

der Klinodiagonale :	der Orthodiagonale :
74° 52,'5	105°5′
74 58	105 3
74 58	105 2
74 51, 5	—
Mittel : 74° 55,'5	105°3′

— P : — P

114°
114
114 5
Mittel : 114° 1,'5.

Die Verbindung löst sich unzersetzt nur in Essigsäurehydrat, und auch darin nur sehr wenig; Alkohol macht die Krystalle undurchsichtig und bei längerem Schütteln damit zerfallen sie zu einem weifsen Pulver, welches durch Waschen

mit Alkohol immer reicher an Chlor wird, während sich essigsaures Blei mit wenig Chlorblei auflöst. Wasser bewirkt Anfangs dieselbe Undurchsichtigkeit und ein Zerfallen zu Pulver wie Alkohol, welches Pulver sich aber allmälig mit Zurücklassung von etwas Chlorblei in Wasser löst; die in Lösung gegangene Verbindung ist eine ganz andere als das Bleichloracetin, und im Folgenden beschrieben.

Die Analyse des Bleichloracetins gab folgende Resultate:

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei wurden aus 0,5186 Substanz 0,1548 Kohlensäure und 0,0532 Wasser erhalten, und aus 1,0714 Substanz durch Fällung der wässerigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung 0,5044 Chlorsilber und 0,0055 Silber.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ Pb\end{matrix}$:
Kohlenstoff	8,14	7,95
Wasserstoff	1,14	0,99
Blei	—	68,69
Chlor	11,81	11,76
Sauerstoff	—	10,60
		100,00.

Bleibromacetin konnte nicht in so grofsen Krystallen erhalten werden als die vorige Verbindung; die Krystalle liefsen sich jedoch sicher als die Combination Fig. 4, ∞P . $-P$. $(\infty P \infty)$. $+P$ erkennen; andere Formen fanden sich nicht, diese aber an fast allen Krystallen in ähnlicher Ausbildung. Verwachsungen sind nicht häufig, und daher die Krystalle meist an beiden Enden ausgebildet. Die Messung gab für $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitte 75° ungefähr, so dafs an dem Isomorphismus dieser mit der vorigen Verbindung nicht gezweifelt werden kann. — Gegen Lösungsmittel verhält sich die Verbindung wie die vorige.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei wurden aus 0,6096 Substanz 0,1592 Kohlensäure und 0,0544 Wasser erhalten,

und durch Fällung der Lösung in Wasser und wenig Salpetersäure aus 0,4525 Substanz 0,2340 Bromsilber und 0,0065 Silber.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta\\ Br\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ Pb\end{matrix}$:
Kohlenstoff	7,12	6,94
Wasserstoff	0,99	0,87
Blei	—	60,01
Brom	23,07	23,15
Sauerstoff	—	9,03
		100,00.

Bleijodacetin habe ich nur in Krystallen bis zu $1^1/_2$ MM. Länge erhalten, die keine Messung zuliefsen, obgleich sie sehr regelmäfsig und meist allseitig ausgebildet sind und sehr starken Glanz besitzen. Die Krystalle sind monoklinoëdrisch und zeigen sehr nahe dieselben Winkel wie die Chlorverbindung, so weit sich darüber ohne genaue Messung entscheiden läfst; sie zeigen fast ohne Ausnahme die Form Fig. 5, ∞P . — P . ($\infty P \infty$), die Flächen + P treten fast nie auf, dagegen findet sich zuweilen sehr untergeordnet $\infty P \infty$. — Gegen Lösungsmittel verhält sich die Verbindung ähnlich den vorigen.

Die Analyse durch Fällung der Lösung in Wasser und wenig Salpetersäure gab aus 0,3970 Substanz 0,2236 Jodsilber und 0,0057 Silber, entsprechend 32,13 pC. Jod, während die Formel $\left.\begin{matrix}\Theta\\ J\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ Pb\end{matrix}$ 32,28 pC. Jod verlangt.

Ich habe oben angeführt, dafs sich die Verbindungen in Wasser unter Zurücklassung von wenig Chlor-, Brom- oder Jod-Blei lösen. Der Versuch zeigte nun, dafs letztere Körper sich mit Leichtigkeit in wässerigen Lösungen von essigsaurem Blei ohne Rücksicht auf Concentration lösen; man kann zur Darstellung dieser Lösungen frisch gefälltes Chlor-, Brom- oder Jod-Blei oder eine Lösung der ent-

sprechenden Wasserstoffsäuren oder löslichen Metallverbindungen mit der Lösung des essigsauren Bleies versetzen.

In allen diesen Fällen sind zur völligen Lösung des schon fertig gebildeten oder erst durch einen Theil des essigsauren Bleies gefällten Chlorbleies auf 1 Mol. Cl_2Pb 3 Mol. essigsaures Blei erforderlich, welches sich, wenn das Wasser nicht sehr lösend mitwirkt, also in concentrirter Lösung, leicht nachweisen läfst. Dampft man die unter Anwendung von Chlorblei oder Salzsäure erhaltene Lösung auf ein kleines Volumen ab, so erstarrt sie beim Erkalten zur festen, blendend weifsen, seideglänzenden Masse von Prismen, die bis 10 MM. lang sind, deren Form aber unter dem Mikroscop nicht erkannt werden konnte, wegen ihres äufserst geringen Durchmessers. Die durch starkes Pressen zwischen Papier, Umkrystallisiren, Abpressen und Trocknen an der Luft rein erhaltenen Krystalle, 1,4991, gaben durch Fällung der wässerigen mit Salpetersäure angesäuerten Lösung 0,2960 Chlorsilber und 0,0058 Silber, entsprechend 5,01 pC. Chlor.

Die Verbindung ist daher zusammengesetzt nach der Formel $\begin{matrix}\Theta\{C_2H_3\Theta\\Cl\{Pb\end{matrix} + \Theta_2\{\begin{matrix}(C_2H_3\Theta)_2\\Pb\end{matrix}$, $3\,\Theta H_2$, welche 5,21 pC. Chlor verlangt. Das Krystallwasser der Verbindung entweicht vollständig bei 100°; vorher schmilzt die Verbindung zu einer fadenziehenden Flüssigkeit. Sowohl die krystallisirte als die entwässerte *) Verbindung lösen sich in Wasser klar auf; Essigsäurehydrat dagegen entzieht derselben essigsaures Blei und läfst ein weifses, nach dem Erwärmen in der Flüssigkeit krystallinisch werdendes Pulver von Bleichloracetin zurück; auf dieses Verhalten gegen Essigsäurehydrat stütze ich die

*) Letztere fast immer trübe, wie es scheint, wegen der stattgehabten Bildung von etwas kohlensaurem Blei; ein Tropfen verdünnte Essigsäure macht die Lösung klar.

Annahme, dafs die lösliche Verbindung Bleichloracetin und essigsaures Blei mit einander verbunden enthalte.

Diese Eigenschaft des Chlorbleies, mit essigsaurem Blei eine in Wasser leichtlösliche Verbindung zu bilden, kann häufig benutzt werden zur Abscheidung solcher Körper, welche mit Blei eine in Wasser unlösliche Verbindung bilden, die aus der wässerigen Lösung durch essigsaures Blei gefällt wird. So habe ich z. B. direct reines monosulfoglycolsaures Blei erhalten, indem das Product der Einwirkung von monochloressigsaurem Kalium auf Kaliumsulfhydrat nach der Neutralisation mit Salzsäure und Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit einer Lösung von überschüssigem essigsaurem Blei versetzt wurde; auf 1 Mol. ursprünglich angewandte Monochloressigsäure sind darnach mindestens $3^1/_2$ Mol. essigsaures Blei nöthig. Der Niederschlag von monosulfoglycolsaurem Blei wurde durch Auswaschen mit Wasser völlig rein erhalten.

Da Silber nicht die Fähigkeit besitzt, ähnliche Doppelverbindungen zu bilden, wie die im Vorigen beschriebenen, so ist sein Chlorür auch unlöslich in der wässerigen Lösung seiner löslichen Salze. Chlorsilber ist ferner in einer Lösung von essigsaurem Blei so unlöslich wie in Wasser, und wird aus einer selbst sehr concentrirten Lösung von essigsaurem Blei durch Salzsäure vollständig und völlig rein abgeschieden, ohne dafs, wenn nicht zu viel Salzsäure angewandt wurde, eine Bleiverbindung mitgefällt würde. Von den verschiedenen zur Nachweisung dieses Verhaltens angestellten Versuchen hebe ich den folgenden als besonders beweisend hervor: 80 Grm. reines essigsaures Blei wurden nebst 0,1005 reinem, geschmolzenem salpetersaurem Silber in 300 CC. Wasser gelöst, und in dieser Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure das Silber durch Fällung mit Salzsäure bestimmt, genau wie diefs gewöhnlich geschieht, und so 0,0778 Chlor-

silber und 0,0068 Silber erhalten, welche 0,1029 salpetersaurem Silber entsprechen. — Es liegt nahe, diese Beziehungen zu benutzen, um Silber in bleihaltigen Mineralien nachweisen und bestimmen zu können; ich werde die Resultate der zum Theil noch unvollendeten Versuche darüber später mittheilen.

Ueber die Darstellung der Wolframsäure und einiger wolframsaurer Salze im krystallisirten Zustande;

von *H. Debray* *).

Man erhält leicht krystallisirte wasserfreie Wolframsäure, wenn man einen Strom von Chlorwasserstoffgas über wolframsaures Natron, welches mit kohlensaurem Natron gemengt ist, streichen läfst. Das in einem Platinschiffchen enthaltene Gemenge wird in einer Porcellanröhre zu lebhaftem Rothglühen erhitzt; die Wolframsäure wird durch die Chlorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt, und krystallisirt in dem entstehenden Chlornatrium in rectangulären Prismen oder Zusammenwachsungen derselben von dunkel-olivengrüner Farbe. Keiner der auf diese Art erhaltenen Krystalle zeigte Abänderungsflächen an den Kanten oder den (unter 90° zu einander geneigten) Flächen des Prisma's; man kann somit nicht entscheiden, ob diese Krystalle dem regulären System oder einem der gerade-prismatischen Systeme zugehören. Aber wenn man einen raschen

*) Compt. rend. LV, 287.

Strom von Chlorwasserstoffgas anwendet und zum Weifsrothglühen erhitzt, so kann man die Wolframsäure vollständig vom ursprünglichen Platze wegtreiben, und sie setzt sich dann in flächenreicheren Krystallen an den Wandungen der Röhre an; leider sind diese Krystalle wenig deutlich, und ich habe nur einen von octaëdrischem Aussehen gefunden, an welchem ein Winkel gemessen werden konnte, der sich = 36° ergab.

Die natürlich vorkommende Wolframsäure bildet gelbliche Krusten, welche aus sehr kleinen durchscheinenden Krystallen bestehen, deren Form jedoch wenig deutlich und nicht genauer bekannt ist. Auf den ersten Blick scheint diese Säure sehr verschieden zu sein von der eben beschriebenen, welche ziemlich grofse, fast schwarze und undurchsichtige Krystalle bildet; aber der Unterschied scheint wesentlich auf der verschiedenen Gröfse der Krystalle zu beruhen. Wenn man nämlich gewöhnliche Wolframsäure in einem sehr raschen Strom von Chlorwasserstoffgas stark erhitzt, so läfst sie sich vollständig verjagen und verdichtet sich in den vorderen Theilen der Röhre zu Krystallen, die bezüglich der Gröfse und des Aussehens sehr verschieden sind; die kleinsten haben ganz das Aussehen der natürlich vorkommenden Säure; die gröfsten, welche mehrere Millimeter lang sind, sind identisch mit den in der oben angegebenen Weise aus wolframsaurem Natron erhaltenen, und es läfst sich leicht ein unmerklicher Uebergang zwischen den ersteren und den letzteren verfolgen.

Diese anscheinende Verflüchtigung der Wolframsäure im Chlorwasserstoffgas gehört offenbar in die Classe der bemerkenswerthen Erscheinungen, die in neuerer Zeit von H. Sainte-Claire Deville bezüglich der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf amorphe Oxyde entdeckt worden sind, und erklärt sich wie diese. Man weifs jetzt, dafs die

Mehrzahl der amorphen Oxyde bei dem Erhitzen in Chlorwasserstoffgas sich zu krystallisirten Substanzen umwandelt. Man mufs also zunächst eine Einwirkung der Säure auf das Oxyd annehmen, wobei Chlormetall und Wasser entstehen, die nachher in umgekehrtem Sinne auf einander einwirken und Chlorwasserstoffsäure und ein krystallisirtes Oxyd sich bilden lassen, welches von der Säure weniger angegriffen wird als das amorphe Oxyd. Gehen diese Einwirkungen in einem sehr langsamen Gasstrom vor sich, wie diefs bei H. Sainte-Claire Deville's Versuchen der Fall ist, so findet die Umwandlung des Oxyds an derselben Stelle, anscheinend ohne dafs die Substanz ihren Platz gewechselt hätte, statt; bei meinen Versuchen im Gegentheil werden das entstandene Chlormetall und der Wasserdampf durch den Chlorwasserstoffstrom mit fortgerissen, und die umgekehrte Einwirkung geht erst in einiger Entfernung vom Platinschiffchen vor sich. Es ist hier selbst möglich, dafs die Temperaturerniedrigung, welche das Gasgemische erleidet, das an heifseren Stellen der Röhre zwischen dem Wasser, dem Chlormetall und dem Chlorwasserstoff bestehende Gleichgewicht stören kann, wo die Säure das Oxyd zu zersetzen und das Wasser es durch Zersetzung des Chlormetalls wiederherzustellen strebt.

Ich werde Nichts über die Eigenschaften der Wolframsäure sagen; dieselben weichen nicht merklich von denen der stark geglühten gewöhnlichen Säure ab.

Wird wolframsaurer Kalk mit Kalk gemengt in einem Strome von Chlorwasserstoffgas erhitzt, so wandelt er sich zu neutralem wolframsaurem Kalk um, welcher in dem entstandenen überschüssigen Chlorcalcium krystallisirt. Man erhält auf diese Art wolframsauren Kalk, welcher wie der natürlich vorkommende in Octaëdern krystallisirt ist und dessen Zusammensetzung durch die Formel CaO, WO_3 ausgedrückt ist.

Ich habe auch das wolframsaure Eisenoxydul, ohne Beimischung von Manganoxydul, in der Art dargestellt, dafs ich ein Gemenge von Wolframsäure und Eisenoxyd nach irgend welchen Verhältnissen in einem raschen Strom von Chlorwasserstoffgas stark erhitzte. Die ganze Menge der angewendeten Substanz wurde nach den kälteren Theilen der Röhre hingeführt, wo sich Wolframsäure, magnetisches Eisenoxydoxydul und namentlich wolframsaures Eisenoxydul in deutlichen glänzenden Krystallen abschieden, deren Form mit der des natürlich vorkommenden Wolframs identisch war. Diefs geht aus folgender Vergleichung der Winkel hervor, welche Dana in seinem Lehrbuch der Mineralogie für die zur Prismaaxe perpendiculare Zone giebt, und der von mir in derselben Zone gemessenen :

	Dana :	gemessen :
$J : J =$	$101^{0}20'$	$101^{0}5'$ bis $101^{0}45'$
$J : i =$	$140^{0}40'$	$140^{0}32'$.

Die Analyse dieser Krystalle führt aufserdem zu der Formel FeO, WO_3, welche die des Wolframs ist, wenn man sich darin das das Eisenoxydul begleitende Manganoxydul vollständig durch das erstere ersetzt denkt.

Nach dem Vorstehenden läfst sich leicht voraussagen, welche Einwirkung das Chlorwasserstoffgas auf den natürlichen Wolfram ausüben wird : ein rascher Strom dieses Gases zersetzt in starker Hitze das genannte Mineral vollständig. Man findet dann in dem vorderen Theil der Röhre Wolframsäure und Eisen- und Manganoxyd, und selbst Chlorverbindungen der letzteren Metalle wenn die Chlorwasserstoffsäure in grofsem Ueberschufs war, und aufserdem Wolframkrystalle, deren Menge in dem Mafse zunimmt, als die Geschwindigkeit des Gasstroms geringer ist.

Ueber die muthmafsliche Natur und chemische Constitution der Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure;

von *H. Kolbe.*

Unter dem Namen „Diglycolamidsäure“ und „Triglycolamidsäure“ beschreibt Heintz in seiner Abhandlung : „über dem Ammoniaktypus angehörige organische Säuren“ (Bd. CXXII, S. 257) zwei insbesondere durch ihre merkwürdige Bildungsweise interessante Verbindungen, welche er neben Amidoessigsäure aus der Monochloressigsäure durch anhaltendes Kochen mit wässeriger Ammoniaklösung erhalten hat. Derselbe läfst darin unerwähnt, dafs seine Diglycolamidsäure mit der Asparaginsäure gleiche Zusammensetzung hat.

Beim aufmerksamen Durchgehen seiner Arbeit drängte sich mir um so stärker die Frage auf, ob die Diglycolamidsäure nicht etwa wirklich Asparaginsäure sei, als die Eigenschaften und das Verhalten beider Säuren wie ihrer Salze, so weit darüber Angaben vorliegen, in vielen Punkten übereinstimmen, oder wenigstens sehr ähnlich sind. In einem Punkte weichen sie freilich sehr von einander ab, nämlich in ihren Löslichkeitsverhältnissen; denn während die inactive Asparaginsäure 208 Theile Wasser von 13° C. zur Lösung nöthig hat, löst sich nach Heintz die Diglycolamidsäure schon in der 41 fachen Menge Wasser von 5° C. — Schwerer als diese bei Wiederholung der Versuche möglicher Weise sich noch ausgleichende Differenz (die Asparaginsäure bildet nach Pasteur leicht übersättigte Lösungen) wiegt für mich die Erwägung, dafs Heintz die Identität beider Säuren, wenn sie wirklich vorhanden ist, schwerlich übersehen haben würde.

Wenn ich demungeachtet jene Frage aufrecht erhalte, so stütze ich mich besonders darauf, dafs die supponirte Umwandlung von 2 Atomen Monochloressigsäure in 1 Atom Amidobernsteinsäure (Asparaginsäure) an und für sich einige Wahrscheinlichkeit für sich hat, und dafs, wenn sich meine Vermuthung bestätigen sollte, wir durch den von Heintz eingeschlagenen Weg uns im Besitz einer Methode von allgemeinerer Anwendung befinden würden, einbasische Säuren in zwei- und dreibasische Säuren umzuwandeln.

Nach den Erfahrungen, welche ich selbst bei Gelegenheit der Umwandlung der Chloräthylschwefelsäure in Taurin gemacht habe, glaube ich annehmen zu dürfen, dafs die Monochloressigsäure, wenn sie mit einem grofsen Ueberschufs von vollkommen gesättigter Ammoniaklösung in hemetrisch verschlossenem Rohr hinreichend stark erhitzt wird, *vollständig* in Amidoessigsäure übergeht. Wendet man aber, wie Heintz, eine verdünntere Lösung von Ammoniak an, welche beim Kochen an offener Luft noch viel verdünnter wird, so erfährt die Monochloressigsäure : $HO . C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$, nachdem ein Theil in Amidoessigsäure umgewandelt ist, vielleicht auch gleichzeitig voraussichtlich eine andere Zersetzung, nämlich in Salzsäure und den Körper : $HO . (C_2H)[C_2O_2]O$, welcher, der Amidoessigsäure sich hinzuaddirend, mit dieser Amidobernsteinsäure erzeugen würde :

$$\left.\begin{matrix}HO . C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O\\HO . (C_2H)[C_2O_2]O\end{matrix}\right\} = 2\,HO . C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2.$$

Vereinigen sich im gleichen Sinne *zwei* Atome der nach Austritt von HCl aus der Monochloressigsäure bleibenden Verbindung mit einem Atom Amidoessigsäure, so resultirt eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung der Triglycolamidsäure :

$$\left.\begin{matrix} HO\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O \\ HO\,.\,(C_2H)[C_2O_2]O \\ HO\,.\,(C_2H)[C_2O_2]O \end{matrix}\right\} = 3\,HO\,.\,C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_3.$$

Dieselbe würde nach dieser Auffassung zur Citronensäure : $3\,HO\,.\,C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_3$ in gleicher Beziehung stehen, wie die Asparaginsäure zur Aepfelsäure.

Wenn der Versuch, durch Behandlung mit salpetriger Säure die Diglycolamidsäure in Aepfelsäure, und die Triglycolamidsäure in Citronensäure zu verwandeln, ein günstiges Resultat liefern sollte, so würde diefs meiner Vermuthung wesentlich zur Stütze dienen, und wir würden dann durch Heintz's Entdeckung einen Schlüssel zur Lösung des Problems gewonnen haben, die einbasischen Säuren in mehrbasische mit aufsteigendem Kohlenstoffgehalt zu verwandeln.

Ueber die Einwirkung des Chlorjods auf Jodäthylen und Propylengas;

von *Maxwell Simpson* *).

Ich habe bereits gezeigt **), dafs die Cyanverbindungen der zweiatomigen Radicale durch Behandlung der Bromverbindungen dieser Radicale mit Cyankalium dargestellt werden können. In der Hoffnung, die Cyanverbindungen der dreiatomigen Radicale in ähnlicher Weise zu erhalten, unter-

*) Proceedings of the London Royal Society XI, 590. Vgl. Geuther in diesen Annalen CXXIII, 128. *D. R.*

**) Diese Annalen CXXI, 153.

warf ich die Bromverbindungen verschiedener unter den letzteren Radicalen der Einwirkung desselben Reagens. Da ich jedoch nicht ganz zufriedenstellende Resultate erhielt, wollte ich versuchen, ob die Jodverbindungen dieser Radicale vielleicht bessere Resultate ergeben. Zu diesem Zwecke versuchte ich das Dreifach-Jodaldehyden $C_4H_3J_3$ darzustellen, indem ich Jodäthylen der Einwirkung von Chlorjod unterwarf, in der Hoffnung, die Einwirkung möge vor sich gehen entsprechend der Gleichung :

$$C_4H_4J_2 + JCl = C_4H_3J_3 + HCl.$$

Meine Erwartungen gingen jedoch nicht in Erfüllung, da als Product der Einwirkung ein Körper C_4H_4JCl entstand, welchen ich als Chlorjodäthylen (Aethylenchlorjodid) bezeichnen werde. — Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Eine nur eine Spur freien Jods enthaltende wässerige Lösung von Chlorjod wurde kräftig mit Jodäthylen geschüttelt, bis das letztere schwarz geworden und zu einem flüssigen Oel umgewandelt war. Dieses wurde nun mit verdünnter Kalilösung gewaschen und destillirt. Fast die ganze Menge der Flüssigkeit ging zwischen 146 und 152° C. über. Sie ergab bei der Analyse Zahlen, welche der eben aufgestellten Formel entsprechen; ich erhielt 12,43 pC. Kohlenstoff, während sich 12,55 pC. berechnen.

Wenn wir das Jodäthylen als C_4H_3J, HJ betrachten, so wird die Einwirkung, welche diesen Körper entstehen läfst, ganz verständlich; es tritt einfach Chlor an die Stelle des Jods in der Jodwasserstoffsäure :

$$C_4H_3J, HJ + ClJ = C_4H_3J, HCl + J_2.$$

Chlorjodäthylen ist ein farbloses Oel. Es schmeckt süfs, und ist etwas löslich in Wasser. Es siedet bei etwa 147° C. Es ist eine bemerkenswerthe Thatsache, dafs weder diese Verbindung noch Chloräthylen bei der Behandlung von Jodäthylen mit Chlorwasser entsteht.

Ich habe auch Propylengas, das aus Amylalkohol dargestellt war, der Einwirkung von Chlorjod unterworfen und gefunden, dafs sich dabei eine grofse Menge eines öligen Körpers bildet, welcher Jod enthält. Mit der Untersuchung desselben bin ich beschäftigt. Die Einwirkung des Chlorjods auf Propylen, das aus Glycerin dargestellt ist, scheint eine ähnliche zu sein.

Ueber die in den Destillationsproducten von Cannelkohle enthaltenen Hydrüre der Alkoholradicale;

von *Carl Schorlemmer*,
Assistenten am Laboratorium von Owens College in Manchester.

Das s. g. leichte Steinkohlentheeröl hat in der neueren Zeit eine so ausgebreitete Anwendung gefunden, dafs der in den Gasfabriken als Nebenproduct erhaltene Theer den Bedarf nicht mehr deckt, und beträchtliche Mengen von Steinkohlen werden jetzt der trockenen Destillation unterworfen, nur um die dabei auftretenden flüssigen Producte zu gewinnen; die Ausbeute an diesen ist um so gröfser, je niederer die Temperatur, bei der die Zersetzung der Steinkohlen stattfindet, und je mehr vermieden wird, die einmal gebildeten Producte der Glühhitze auszusetzen. Durch die Gefälligkeit des Hrn. John Barrow, Dalton Chem. Works in Gorton bei Manchester, erhielt ich eine zu einer ausführlichen Untersuchung hinreichende Menge leichten Steinkohlentheeröls, welches er im Grofsen aus Cannelkohle von Wigan in Lancashire auf die Weise darstellt, dafs nur

der untere Theil der Retorten zum Glühen erhitzt wird, während die oberen Theile so kalt als möglich gehalten werden.

Das rohe Oel hat einen ziemlich starken, an die Amine erinnernden Geruch, der durch Behandeln des Oels mit verdünnten Säuren entfernt wird und worauf ein eigenthümlich lauchartiger Geruch auftritt, ähnlich dem Geruch der höheren Glieder der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Durch fractionirte Destillation konnte keine Verbindung von constantem Siedepunkte aus dem rohen Oele erhalten werden; aber es stellte sich dabei heraus, dafs es einen Körper in ziemlich beträchtlicher Menge enthält, dessen Siedepunkt zwischen 35 bis 45° liegt; zwischen 45 und 65° erhält man nur wenige Destillate, dagegen von 65° an beträchtliche Mengen.

Concentrirte Salpetersäure übt eine so heftige Einwirkung auf das Oel aus, dafs bei den flüchtigeren Producten Selbstentzündung eintreten kann; wird aber die Reaction durch Abkühlen gemäfsigt, so bildet sich eine beträchtliche Menge von Oxydations- und Nitroproduct, auf dem eine Flüssigkeit schwimmt, die der Einwirkung der Salpetersäure selbst beim Kochen widersteht. Die vorliegende Mittheilung beschränkt sich auf die Untersuchung der Körper, die durch Salpetersäure nicht angegriffen werden, und die in dem unter 120° siedenden Theil des rohen Oels enthalten sind.

Die Reindarstellung derselben, vermittelst Salpetersäure, ist eine unangenehme und zeitraubende Arbeit; auf folgende Weise wurden jedoch gröfsere Menge ziemlich schnell rein erhalten. Das rohe Oel wurde mit dem gleichen Volume käuflicher Schwefelsäure zusammengebracht; das Gemisch erwärmte sich, nahm eine dunkele Farbe und einen pfefferminzähnlichen Geruch an; nach einiger Zeit entwickelte sich reichlich schweflige Säure. Man liefs mehrere Tage unter

öfterem Umschütteln stehen; die aufschwimmende Flüssigkeit wurde dann abgegossen, mit Wasser gewaschen und rectificirt, wobei eine beträchtliche Menge eines schwarzen Theers in der Retorte zurückblieb. Das Destillat bestand vorzugsweise aus Benzol und Toluol und der durch Säuren nicht angreifbaren Flüssigkeit.

Zur weiteren Reinigung wurde das von Greville Williams beschriebene Verfahren benutzt*), dessen er sich zur Reinigung einiger Kohlenwasserstoffe aus den Oelen der Bogheadkohle bediente, und das darin besteht, dafs man das Oel wiederholt mit concentrirter Salpetersäure schüttelt, so lange sich noch beim Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit Wasser Nitroverbindungen abscheiden; das Oel wurde dann mit Wasser gewaschen, über Kalihydrat getrocknet und so oft über Natrium rectificirt, als dieses noch angegriffen wurde; durch fractionirte Destillation wurden die folgenden vier Verbindungen daraus erhalten:

C_5H_{12}	Siedepunkt	39	bis	40°
C_6H_{14}	„	68	„	70°
C_7H_{16}	„	98	„	99°
C_8H_{18}	„	119	„	120°.

Die Kohlenwasserstoffe sind die Hydrüre der Alkoholradicale; durch Einwirkung von Chlor kann man daraus die entsprechenden Chloride erhalten.

1) *Amylwasserstoff* C_5H_{12}. — Die Analyse gab folgende Resultate:

0,1870 Grm. angewandte Substanz gaben 0,5715 Kohlensäure und 0,2810 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_5	60	83,33	83,3
H_{12}	12	16,67	16,7
	72	100,00	100,0.

*) Phil. Transact. f. 1857 (vgl. diese Annalen CII, 126).

Bestimmung der Dampfdichte :

a)	Angewandte Substanz	0,1010
	Temperatur der Luft	16,0°
	„ des Dampfes . . .	55,0°
	Volum des Dampfes	54,8 CC.
	Barometerstand	752,0 MM.
	Unterschied der Quecksilberhöhen	235,0 MM.

Die Dampfdichte berechnet sich hieraus zu 2,523.

b)	Temperatur des Dampfes	66,0°
	Volum des Dampfes	56,0 CC.
	Unterschied der Quecksilberhöhen .	230,0 MM.,

woraus sich die Dampfdichte = 2,519 ergiebt.

c)	Temperatur des Dampfes	91,0°
	Volum des Dampfes	59,5 CC.
	Unterschied der Quecksilberhöhen	220,0 MM.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte zu 2,497. Die theoretische Dampfdichte des Amylwasserstoffs ist = 2,493.

Amylwasserstoff ist eine dünne bewegliche Flüssigkeit mit einem angenehmen, an Chloroform erinnernden Geruch. Das spec. Gewicht bei 17° = 0,636. Siedepunkt 39 bis 40°. Brennt mit einer weifsleuchtenden nicht rufsenden Flamme. Diese Eigenschaften stimmen mit denen des von Frankland entdeckten Amylwasserstoffs überein, mit Ausnahme des Siedepunkts, den Frankland bei 30° angiebt. Obgleich durch fractionirte Destillation aus dem gereinigten Oele eine kleine Menge einer unter 38° siedenden Flüssigkeit erhalten wurde, gelang es nicht, eine Flüssigkeit mit dem constanten Siedepunkte von 30° zu erhalten, sondern der bei weitem gröfste Theil der Flüssigkeit destillirte zwischen 39 bis 40°.

Greville Williams wies kürzlich den Amylwasserstoff unter den Destillationsproducten der Bogheadkohle nach *).

*) Journ. Chem. Soc. XV, 130. [Williams hat hier besprochen, wie schwierig es ist, für die von ihm in dem leichten Oel, das

2) *Caproylwasserstoff* (Hexylwasserstoff) C_6H_{14}.

0,1460 Grm. Substanz gaben 0,4490 Kohlensäure und 0,2135 Wasser.

---

durch Destillation der Boghead-Kohle bei niedriger Temperatur erhalten ist (vgl. diese Annalen CII, 126 und CVIII, 384), neben Kohlenwasserstoffen C_nH_{n-6} und C_nH_n nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe C_nH_{n+2} zu entscheiden, ob sie als die Wasserstoffverbindungen von Alkoholradicalen ($C_{12}H_{14}$ z. B. als Caproylwasserstoff) oder als isolirte Alkoholradicale ($C_{12}H_{14}$ als Propyl) zu betrachten seien; die physikalischen Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe C_nH_{n+2} wurden im Allgemeinen übereinstimmend mit den für die isolirten Alkoholradicale angegebenen gefunden. Williams suchte indessen noch in anderer Weise jene Frage zu entscheiden: „Einiges Licht schien mir durch die Untersuchung gebracht werden zu können, ob der Theer aus Boghead-Kohle einen durch Säuren nicht angreifbaren Kohlenwasserstoff von niedrigerem Siedepunkt, als der des vorläufig als Propyl bezeichneten Körpers, enthalte; denn offenbar dürfte, da das Aethyl ein Gas ist, ein flüssiges Gemische der einfachen Alkoholradicale keine Flüssigkeit, deren Siedepunkt unterhalb dem des Propyls liegt, enthalten. — Es ist mir gelungen, etwas Boghead-Naphta von solcher Flüchtigkeit zu erhalten, dafs ich diese Ermittelung versuchen konnte. Ich erhielt daraus, indem ich das früher beschriebene Reinigungsverfahren befolgte, eine Flüssigkeit, welche zwischen 30 und 40° C. siedete; sie ergab 83,2 pC. C und 16,7 H, während sich nach der Formel $C_{10}H_{12}$ 83,3 pC. C und 16,7 H berechnen; die Dampfdichte wurde (bei 102°) = 2,575 gefunden, während sie sich für $C_{10}H_{12}$ und eine Condensation auf 4 Vol. zu 2,484 berechnet — Es geht aus diesen Zahlen mit Bestimmtheit hervor, dafs der flüchtigste Theil der Boghead-Naphta eine beträchtliche Menge Amylwasserstoff enthält, und es ist damit höchst wahrscheinlich gemacht, dafs die indifferenten Kohlenwasserstoffe in dieser Naphta Homologe des Sumpfgases, und mit den wahren Alkoholradicalen nur isomer sind. Es ist zwar klar, dafs die Formel des Amylwasserstoffs auch gewissen s. g. gemischten Radicalen zukommt, aber wir können diefs jetzt noch nicht in Erörterung ziehen. — Ich habe gefunden, dafs die Jodwasserstoffsäure-Aetherarten, und damit auch die wahren Radicale und ihre unzähligen Derivate, sich aus diesen Wasserstoffverbindungen der Radicale durch eine ziemlich einfache Reihe von Operationen darstellen lassen. Bei dem Durchgang durch eine rothglühende Röhre werden die flüssigen Wasserstoffverbindungen

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	83,72	83,8
H_{14}	14	16,28	16,3
	86	100,00	100,1.

Bestimmung der Dampfdichte :

Ballon mit Luft	23,449
Temperatur der Luft	15,5°
Ballon mit Dampf	23,720
Temperatur beim Zuschmelzen .	110,0°
Capacität des Ballons	178,0 CC.

Hieraus berechnet sich die Dampfdichte zu 2,98. Die theoretische Dampfdichte des Caproylwasserstoffs ist = 2,98.

Caproylwasserstoff ist eine dünne bewegliche Flüssigkeit mit schwach aber angenehm ätherischem Geruche, brennt mit leuchtender, schwach rufsender Flamme. Spec. Gewicht = 0,678 bei 15,5°. Siedepunkt 68 bis 70°.

Greville Williams fand unter den Destillationsproducten der Bogheadkohle einen Kohlenwasserstoff von derselben Zusammensetzung und demselben Siedepunkt, den er als Propyl beschrieb *), der aber ohne Zweifel Caproyl-

unter Verflüchtigung mehrerer gasförmiger Producte zu Kohlenwasserstoffen C_nH_n von niedrigeren Formeln umgewandelt. Letztere Kohlenwasserstoffe geben bei der Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure Aetherarten : $C_nH_n + HJ = C_nH_{n+1}J$. Das Verfahren, obgleich es theoretisch und practisch einfach genug ist, läfst indessen doch so viel Material verloren gehen, dafs meine Untersuchung dieses Gegenstands erst in einiger Zeit zum Abschlufs kommen wird. Ich hatte gehofft, dafs die Radicale und die Wasserstoffverbindungen sich bei Einwirkung der Hitze verschieden verhalten möchten, so dafs man sie auf diese Art von einander unterscheiden könne; aber die bis jetzt angestellten Versuche scheinen anzuzeigen, dafs die beiden Klassen von Verbindungen, wie unter allen bis jetzt bekannten Umständen, so auch hier in fast, wenn nicht ganz dieselben Producte zerfallen". *D. R.*]

*) Phil. Transactions f. 1857.

wasserstoff ist. Cahours und Pelouze zeigten kürzlich, dafs das amerikanische Steinöl grofse Mengen von Caproylwasserstoff enthält *).

3) *Oenanthylwasserstoff* (Heptylwasserstoff) C_7H_{16}.

0,1765 Grm. Substanz gaben 0,5440 Kohlensäure und 0,2570 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_7	84,0	84,0
H_{16}	16,0	16,1
	100,0	100,1.

Bestimmung der Dampfdichte :

Ballon mit Luft	24,368
Temperatur der Luft	18,0°
Ballon mit Dampf	24,671
Temperatur beim Zuschmelzen .	150,0°
Capacität des Ballons	179,0 CC.
Zurückgebliebene Luftblase . .	0,3 CC.

Die Dampfdichte berechnet sich hieraus zu 3,49. Die theoretische Dampfdichte des Oenanthylwasserstoffs ist = 3,46.

Oenanthylwasserstoff ist eine dem Caproylwasserstoff in jeder Beziehung sehr ähnliche Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei 17,5° = 0,709. Siedepunkt 98 bis 99°.

Leitet man Chlor in Oenanthylwasserstoff, so erwärmt sich die Flüssigkeit unter Chlorwasserstoffentwickelung. Die Substitutionsproducte, welche sich bilden, sind nicht alle ohne Zersetzung flüchtig; ein grofser Theil zersetzt sich während der Destillation unter Entweichen von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Kohle, wobei die Destillate eine grüne, blaue oder Purpurfarbe annehmen, die nach einigem Stehen wieder verschwindet. Aus den unzersetzt flüchtigen Chlorproducten erhält man, wenn die Einwirkung des Chlors nicht zu lange gedauert hat, durch fractionirte Destillation eine

*) Compt. rend. LIV, 1241 (diese Annalen CXXIV, 289).

grösere Menge einer bei 150 bis 152° (nicht corrigirt) siedenden Flüssigkeit, von der Zusammensetzung und Eigenschaft des Oenanthylchlorids $C_7H_{15}Cl$. Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer ausgeführt.

0,2522 Grm. Substanz gaben 0,5765 Kohlensäure und 0,2580 Wasser.

0,2032 Grm. Substanz gaben 0,2120 Chlorsilber und 0,0036 metallisches Silber.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	62,45	62,3
H_{15}	15	11,15	11,4
Cl	35,5	26,40	26,4
	134,5	100,00	100,0.

Das Oenanthylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch, die mit rufsender, grüngesäumter Flamme brennt und bei 19° C. das spec. Gewicht 0,891 hat.

Wenn man es mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium zum Sieden erhitzt, so scheidet sich Chlorkalium aus; die Zersetzung geht jedoch nur langsam vor sich. Erhitzt man aber das Gemisch in zugeschmolzener Röhre auf 120 bis 130°, so ist nach einigen Stunden alles Oenanthylchlorid zersetzt, und wenn man die weingeistige Lösung mit Wasser mischt, so scheidet sich essigsaures Oenanthyl als ein leichtes Oel aus, das einen starken angenehmen obstartigen, an essigsaures Amyl erinnernden Geruch besitzt. Durch Kalilauge wird dieser Aether sehr leicht zersetzt und man erhält den Oenanthylalkohol als eine eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, ähnlich dem Geruch des aus Ricinusöl dargestellten Caprylalkohols.

Mit der näheren Untersuchung dieser und anderer Oenanthylverbindungen bin ich jetzt beschäftigt.

Neben dem Oenanthylchlorid treten andere, ohne Zersetzung flüchtige, höher siedende Chlorverbindungen auf; die Menge derselben war jedoch nur gering und es gelang mir nicht, daraus eine Verbindung mit constantem Siedepunkt zu erhalten. Mit Natrium erwärmt tritt unter Bildung von Chlornatrium Zersetzung ein, und durch fortgesetzte Behandlung mit Natrium wurde eine chlorfreie, zwischen 95 und 100° siedende Flüssigkeit von dem eigenthümlichen lauchartigen Geruche des Oenanthylens C_7H_{14} erhalten.

0,1618 Grm. Substanz gaben 0,5080 Kohlensäure und 0,2125 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	85,71	85,6
H_{14}	14	14,29	14,6
	98	100,00	100,2.

Die erhaltene Menge war nicht ausreichend zu einer Dampfdichtebestimmung.

4) *Caprylwasserstoff* (Octylwasserstoff) C_8H_{18}.

0,2095 Grm. Substanz gaben 0,6465 Kohlensäure und 0,3040 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	84,21	84,1
H_{18}	18	15,79	16,1
	114	100,00	100,2.

Bestimmung der Dampfdichte:

Ballon mit Luft	7,098
Temperatur der Luft	15,5°
Ballon mit Dampf	7,330
Temperatur beim Zuschmelzen .	170,0°
Capacität des Ballons	119,5 CC.

Hieraus berechnet sich die Dampfdichte zu 3,98, während die theoretische Dampfdichte des Caprylwasserstoffs = 3,95 ist.

Caprylwasserstoff ist eine dem Caproyl- und Oenanthylwasserstoff sehr ähnliche Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 17,5° 0,719. Siedepunkt 119 bis 120°. Der Kohlenwasserstoff aus den Destillationsproducten der Bogheadkohle, der gleichen Siedepunkt und Zusammensetzung zeigt und den Williams in der oben erwähnten Abhandlung als Butyl beschreibt, ist ohne Zweifel Caprylwasserstoff.

Die Einwirkung des Chlors auf Caprylwasserstoff ist ganz ähnlich wie die auf Oenanthylwasserstoff. Ein Theil der gebildeten Producte zersetzt sich beim Kochen unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Kohle. In den unzersetzt flüchtigen Chlorverbindungen ist in gröfster Menge eine bei 170 bis 172° (nicht corrigirt) siedende Verbindung enthalten, von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Caprylchlorids.

Analyse :

I. 0,1800 Grm. Substanz gaben 0,4250 Kohlensäure und 0,1895 Wasser.

II. 0,1697 Grm. Substanz gaben 0,1635 Chlorsilber und 0,0015 metallisches Silber.

III. 0,2342 Grm. Substanz gaben 0,2280 Chlorsilber und 0,0012 metallisches Silber.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	96	64,65	64,4	—	—
H_{17}	17	11,45	11,7	—	—
Cl	35,5	23,90	—	23,9	24,2
	148,5	100,00.			

Caprylchlorid ist eine farblose, schwach aber angenehm nach Orangen riechende Flüssigkeit von 0,892 *) spec. Gew. bei 18°, brennt mit rufsender grüngesäumter Flamme.

*) Die spec. Gewichte des Oenanthylchlorids und Caprylchlorids sind sehr nahe einander gleich.

Mit essigsaurem Kalium erhitzt zersetzt es sich wie Oenanthylchlorid unter Bildung von essigsaurem Capryl.

Die höher siedenden, ohne Zersetzung flüchtigen Chlorproducte waren ebenfalls in zu kleiner Menge vorhanden, um durch fractionirte Destillation daraus ein Product von constantem Siedepunkt zu erhalten. Mit Natrium erwärmt werden sie sehr leicht zersetzt, wobei sich die von Bouis beschriebene blaue Verbindung bildet *). Durch wiederholte Behandlung mit Natrium wurde eine chlorfreie, zwischen 115 und 125° siedende Flüssigkeit gewonnen, von lauchartigem, dem Oenanthylen ähnlichen Geruch. Nach wiederholter fractionirter Destillation ging die gröfste Menge zwischen 115 bis 117° über. Bouis giebt den Siedepunkt des Caprylens zu 125° an.

Die Analyse der bei 115 bis 117° siedenden Flüssigkeit gab folgendes Resultat:

0,1394 Grm. angewandter Substanz gaben 0,4375 Kohlensäure und 0,1845 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	85,71	85,6
H_{16}	16	14,29	14,7
	112	100,00	100,3.

Zur Bestimmung der Dampfdichte stand mir noch eine kleine Menge zu Gebot.

Ballon mit Luft	8,0015
Temperatur der Luft	18,5°
Ballon mit Dampf	8,1080
Temperatur beim Zuschmelzen . .	177,0°
Capacität des Ballons	51,7 CC.

Hieraus berechnet sich die Dampfdichte zu 4,17, während die theoretische Dampfdichte des Caprylens = 3,88 ist.

*) Compt. rend. XXXVIII, 935 (diese Annalen XCII, 395).

Ich habe mich überzeugt, dafs auch die höher siedenden Oele aus Cannelkohlentheer solche durch die stärksten Säuren nicht angreifbaren Kohlenwasserstoffe enthalten, und es scheint, dafs bei der trockenen Destillation von Cannelkohle bei niederer Temperatur die vollständige Reihe der homologen Hydrüre auftritt; wahrscheinlich bildet das s. g. Paraffin, das ebenfalls der Einwirkung der stärksten Säuren widersteht, die höheren Glieder dieser Reihe.

Schliefslich erlaube ich mir, Herrn Professor Roscoe für die Theilnahme und den gütigen Rath, den er mir bei vorliegender Arbeit zu Theil werden liefs, auf's Beste zu danken.

Manchester im October 1862.

Ueber eine mit dem Amylalkohol isomere Substanz;

von *A. Wurtz* *).

Durch Berthelot's Versuche ist bekannt, dafs das Aethylen und die ihm homologen Kohlenwasserstoffe die Eigenschaft besitzen, sich mit Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure zu vereinigen. Da ich neulich Gelegenheit hatte, die letztere Säure mit Amylen zu vereinigen, konnte ich die auf diese Art hervorgebrachte jodwasserstoffsaure Aetherart mit dem aus Amylalkohol dargestellten Jodamyl vergleichen, und diese Untersuchung führte mich dahin, beide

*) Compt. rend. LV, 370.

Verbindungen nicht als identisch, sondern nur als isomer zu betrachten. Folgende Thatsachen beweisen die Richtigkeit dieser Betrachtung.

I. Das Jodamyl ist eine ziemlich beständige Verbindung, deren Siedepunkt bei 146° liegt. Bringt man das Jodamyl mit Silberoxyd und Wasser zusammen, so läfst sich bei gewöhnlicher Temperatur keine sofortige Einwirkung wahrnehmen. Aber erhitzt man das Gemische in zugeschmolzener Röhre im Wasserbad, so bilden sich Jodsilber und Amylalkohol; letzterer ist von einer kleinen Menge Amyläther begleitet.

Das jodwasserstoffsaure Amylen geht bei der Destillation gegen 130° über. Es ist nicht so beständig wie das Jodamyl, und man kann es nicht destilliren, ohne dafs es sich färbt und zuletzt Jod- und selbst Jodwasserstoffdämpfe ausstöfst. Zwei Portionen dieser Substanz, welche bei 128 und bei 130° übergegangen waren, ergaben bei der Analyse :

	128°	130°	berechnet
Kohlenstoff	30,4	30,4	30,3
Wasserstoff	5,7	5,7	5,6
Jod	—	—	64,1
			100,0.

Feuchtes Silberoxyd zersetzt das jodwasserstoffsaure Amylen sofort unter Entwickelung von Wärme und Bildung von gelbem Jodsilber. Diese Einwirkung geht selbst bei 0° vor sich und bei Anwendung eines Präparats, welches von überschüssigem Jod sorgfältigst befreit ist. Es bildet sich dabei eine gewisse Menge Amylen, aber das Hauptproduct ist ein organisches Hydrat, welches ich als eine mit dem Amylalkohol isomere Substanz betrachte. Um diese Substanz zu isoliren, wurde in folgender Weise verfahren.

Nachdem 35 Grm. jodwasserstoffsaures Amylen mittelst feuchten Silberoxydes, das in geringem Ueberschufs ange-

wendet wurde, zersetzt waren, wurde der Kolben, in welchem die Einwirkung vor sich gegangen war, im Oelbad erhitzt: Wasser und eine Flüssigkeit, welche specifisch leichter und unlöslich war, gingen bei der Destillation über. Die obere Schichte wurde abgenommen und nach dem Entwässern destillirt. Das Sieden begann bei 40 bis 50°; bei dieser Temperatur ging eine kleine Menge Amylen über. Aber der gröfste Theil der Flüssigkeit destillirte zwischen 90 und 100°. Oberhalb 110° stieg das Thermometer rasch; zwischen 130 und 150° wurden nur wenige Tropfen aufgesammelt.

Die zwischen 90 und 110° übergegangene Portion wurde wiederholten Destillationen unterworfen. Der Siedepunkt näherte sich der Temperatur 105°. Es wurde zunächst die Flüssigkeit analysirt, welche zwischen 100 und 108° übergegangen war. Dann wurde diese Flüssigkeit abermals destillirt und der bei 105 bis 108° übergegangene Theil besonders aufgefangen und analysirt. Endlich wurde noch die Flüssigkeit, die bei 110° destillirt war, analysirt. Es wurde aufserdem festgestellt, dafs diese Producte keine Spur Jod enthielten. Die Resultate dieser Analysen waren:

	gefunden				berechnet
	100-108°	104-108°	105-108°	110°	$C_5H_{12}O$
Kohlenstoff	69,0	68,3	68,6	69,6	68,2
Wasserstoff	13,8	13,8	14,0	—	13,6
Sauerstoff	—	—	—	—	28,2
					100,0.

Man ersieht aus diesen Analysen, dafs die bei 100 bis 108° übergegangene Flüssigkeit noch eine Spur Amylen enthielt, dafs die zwischen 104 und 108° rein war, und dafs endlich diejenige, deren Siedepunkt bei 110° lag, noch eine kleine Menge einer an Kohlenstoff reicheren Substanz enthielt. Das zwischen 130 und 150° Uebergegangene enthielt 74,5 pC. Kohlenstoff und 14,2 pC. Wasserstoff.

Die bei der Destillation zwischen 105 und 108° übergegangene Flüssigkeit besafs einen durchdringenden ätherartigen, von dem des Amylalkohols vollkommen verschiedenen Geruch. Ihr specifisches Gewicht wurde bei 0° = 0,829 gefunden.

1,5 Grm. dieser Flüssigkeit wurden vorsichtig und unter Erkaltung auf 0° mit ihrem $1^1/_2$- bis 2fachen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt. Das gut geschüttelte Gemisch war nicht vollkommen klar, und nach etwa einer Stunde hatte sich eine erhebliche Schichte einer farblosen Flüssigkeit ausgeschieden, deren Menge noch über Nacht zunahm, so dafs das Volum dieser Schichte etwa der Hälfte des Volums der ursprünglich angewendeten Flüssigkeit gleichkam. Dieser Körper war ein Kohlenwasserstoff (Diamylen und Triamylen), gebildet durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Hydrat $C_5H_{12}O$; er ergab (das gegen 200° Uebergegangene) 85,6 pC. Kohlenstoff und 14,6 pC. Wasserstoff, während sich nach der Formel C_nH_{2n} 85,7 pC. Kohlenstoff und 14,3 pC. Wasserstoff berechnen. Die Schwefelsäure wurde nach der Abscheidung dieses Kohlenwasserstoffs mit Wasser verdünnt und mittelst kohlensauren Baryts neutralisirt; die Flüssigkeit hinterliefs bei angemessenem Eindampfen nur einen unerheblichen Rückstand und gab keinen amylschwefelsauren Baryt.

Als andererseits 1,5 Grm. reinen Amylalkohols genau in derselben Weise mit Schwefelsäure behandelt wurden, erhielt man eine schöne Krystallisation von amylschwefelsaurem Baryt.

II. Bringt man Jodamyl mit einer äquivalenten Menge essigsauren Silbers, das in Aether zertheilt ist, zusammen, so vollendet sich die Reaction nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber bei dem Erhitzen des Gemenges in geschlossenem Gefäfse auf 100°. Durch die Destillation scheidet man nun zunächst den Aether ab und erhält dann eine Quantität essigsauren Amyls, welche der des angewendeten Jodamyls

fast äquivalent ist. Der birnartige Geruch des auf diese Art erhaltenen essigsauren Amyls ist sehr deutlich hervortretend und sehr characteristisch.

Bringt man jodwasserstoffsaures Amylen mit einer äquivalenten Menge essigsauren Silbers zusammen, das in Aether zertheilt und auf 0° erkaltet ist, so vollendet sich die Einwirkung sofort unter Bildung von gelbem Jodsilber. Wird das Ganze der Destillation unterworfen, so geht zuerst Aether mit Amylen über, dann Essigsäure, und zuletzt steigt das Thermometer bis gegen 130°. Die oberhalb 100° übergegangene Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, decantirt und destillirt. Das zwischen 120 und 130° Uebergehende wurde gesondert aufgefangen. Die Menge dieser Flüssigkeit war verhältnifsmäfsig gering; die Zusammensetzung war nahezu die des essigsauren Amyls, aber die Flüssigkeit war doch nicht mit diesem Körper identisch, denn der Geruch war ein vollkommen verschiedener.

III. Die Bromwasserstoffsäure verbindet sich mit dem Amylen, und das Product dieser Vereinigung, das bromwasserstoffsaure Amylen, ist mit dem Bromamyl isomer und nicht identisch, wie diefs Berthelot annimmt.

Nach meinen Versuchen siedet das bromwasserstoffsaure Amylen bei 110°. Ein Product, welches zwischen 108 und 113° übergegangen war und das ich in beträchtlicher Menge dargestellt hatte, ergab 39,8 pC. Kohlenstoff und 7,6 pC. Wasserstoff; es berechnen sich 39,7 pC. Kohlenstoff und 7,3 pC. Wasserstoff. Bromwasserstoffsaures Amylen wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf feuchtes Silberoxyd ein, unter Bildung von Bromsilber, einer kleinen Menge Amylen und eines Hydrats, welches mit dem aus dem jodwasserstoffsauren Amylen erhaltenen identisch zu sein scheint.

IV. Es scheint mir, dafs diese Versuche Beziehungen von Isomerie darthun, welche einerseits zwischen dem Jod- und dem Bromamyl und den durch die Vereinigung von Jod- und Bromwasserstoffsäure mit Amylen sich bildenden Körpern, und andererseits zwischen dem Amylalkohol und dem bei der Einwirkung von Wasser und Silberoxyd auf das jodwasserstoffsaure Amylen sich bildenden Hydrat stattfinden. Diese Einwirkung, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur so energisch vor sich geht, zeigt an, dafs die Jodwasserstoffsäure nur schwach an das Amylen gekettet ist. Man kann vermuthen, dafs in dieser Jodwasserstoffsäure-Verbindung und in dem ihr entsprechenden Hydrat, welches man als *Amylenhydrat* bezeichnen könnte, das Amylen noch seinen Character als zweiatomiges Radical bewahrt. Man nimmt an, dafs diefs für das Bromamylen der Fall ist, und meine Versuche zeigen an, dafs die Bromwasserstoffsäure-Verbindung eine analoge Constitution wie die Brom-Verbindung besitzt; HBr zeigt sich in der That äquivalent mit BrBr. Diese Beziehungen von Isomerie gehören zu denen, welche man mittelst rationeller Formeln zu interpretiren versuchen kann:

$(C_5H_{11})'H$	$(C_5H_{10})''\begin{cases}Br\\Br\end{cases}$
Amylwasserstoff	Bromamylen
$(C_5H_{11})'Br$	$(C_5H_{10})''\begin{cases}H\\Br\end{cases}$
Bromamyl	Bromwasserstoffs. Amylen
$(C_5H_{11}H)'O$	$(C_5H_{10})''\begin{cases}H\\HO\end{cases}$
Amylalkohol (Amylhydrat)	Amylenhydrat.

Die zweite Reihe von Körpern scheint offenbare Beziehungen zu dem Amylglycol darzubieten:

$\left.\begin{matrix}(C_5H_{10})''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$(C_5H_{10}'')\begin{cases}Br\\HO\end{cases}$	$(C_5H_{10})''\begin{cases}H\\HO\end{cases}$
Amylglycol	Bromwasserstoffs. Amylglycol	Amylenhydrat.

Ich beabsichtige, die Vermuthung der Existenz dieser Beziehungen durch directe Versuche zu prüfen.

Zum Schlusse füge ich noch hinzu, dafs man durch Vereinigung der Wasserstoffsäuren mit den dem Amylen nahestehenden Kohlenwasserstoffen, wie dem Caproylen, Oenanthylen, Caprylen u. a., Verbindungen erhalten wird, welche mit den eben beschriebenen homolog sind. Ich betrachte es als wahrscheinlich, dafs man mit diesen Verbindungen Hydrate darstellen kann, welche mit dem Amylenhydrat homolog sind. So ergeben meine Versuche die Existenz einer Reihe von Hydraten, welche mit den gewöhnlichen Alkoholen isomer sind. Ich habe Grund zu glauben, dafs für die niederen Glieder diese beiden Reihen zu einer einzigen zusammenfallen; denn ich fand für Jodpropyl, welches durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Propylen dargestellt war, den Siedepunkt 92°, welcher auch der des neuerdings von Friedel dargestellten Jodpropyls ist. Die erstere Jodverbindung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wie es doch das jodwasserstoffsaure Amylen thut, auf feuchtes Silberoxyd ein, und sie läfst sich zu einem Alkohol umwandeln, der ein in trockener Luft verwitterndes propylschwefelsaures Barytsalz giebt, welches dasselbe krystallinische Aussehen zeigt wie der mit gewöhnlichem Propylalkohol dargestellte propylschwefelsaure Baryt. Doch gebe ich diese Schlufsfolgerung noch nicht als eine definitive, und behalte mir vor, die bezüglich dieses Gegenstandes begonnenen Versuche zu beendigen.

Ueber eine neue Reaction zur Entdeckung des Phosphors in Vergiftungsfällen;

von *L. Hofmann* in Jamaica.

(Briefliche Mittheilung.)

Im November 1861 erhielt ich zur chemischen Untersuchung die Eingeweide von vier Kindern, Geschwistern, von denen das eine, ein Säugling, in wenigen Minuten, die anderen binnen 24 Stunden plötzlich mit Symptomen starben, welche auf eine Vergiftung schliefsen liefsen. Vierzehn Tage nach dem Tode erhielt ich die Eingeweide in steinernen Töpfen, welche mit Korkstöpseln mit Baumwollentuch umgeben verschlossen waren. Während des Transports zur See bis Kingston waren dieselben, was ich nicht unbemerkt lassen darf, mehrere Tage lang der tropischen Sonne ausgesetzt. Beim Oeffnen der Gefäfse fielen mir mikroscopische Krystalle auf, die sich an den Fasern des Zeuges angesetzt hatten, und welche, wie die nähere Untersuchung zeigte, aus phosphorsaurem Ammoniak bestanden.

Zur Entdeckung des Phosphors unterwarf ich einen Theil der festen Eingeweide mit der in den Gefäfsen enthaltenen Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Oxalsäure der Destillation an einem dunklen Orte; ich war aber nicht im Stande, das mindeste Leuchten der Luft in der Retorte und Vorlage wahrzunehmen.

Von dem Destillate wurde zu einer Probe auf Blausäure etwas mit Schwefelammonium versetzt und abgedampft; es blieb ein schwacher Rückstand, den ich zur Reaction auf Schwefelblausäure mit Eisenchlorid versetzte; zu meinem grofsen Erstaunen erhielt ich eine violette Reaction, die aber rasch vorüberging, ohne Spur von einer blutrothen.

Mittlerweile hatte ich von einem anderen Theile der Insel die Eingeweide einer anderen Person zugeschickt bekommen, die unter verdächtigen Umständen gestorben war. Auch die von diesen Eingeweiden getrennte Flüssigkeit gab mir keine Spur von Phosphorescenz zu erkennen, zeigte aber auffallender Weise ebenfalls die blaue Reaction bei Befolgung Ihrer Methode zur Entdeckung der Blausäure.

Ich dachte anfänglich an eine Laudanumvergiftung und an übergespritztes Morphin oder Meconsäure; das Destillat war aber bei genauer Untersuchung ganz frei von diesen Stoffen. Die violette Reaction mufste hiernach nothwendig von einem flüchtigen Körper herrühren, der in Verbindung mit Schwefel oder Schwefelammonium die dunkelviolette Reaction mit Eisenchlorid zu Wege brachte. Mein Schwefelammonium gab beim Abdampfen keinen Rückstand, dem diese Reaction angehörte. Ich kam nun auf die Idee, dafs eine der Phosphor-Schwefelverbindungen diese Färbung mit Eisenchlorid bewirke, da mir bekannt war, dafs viele Umstände das Leuchten des Phosphors verhüten können; und in der That, als ich etwa zwei Drachmen von dem Wasser, worin Phosphor aufbewahrt war, mit etwas Schwefelammonium versetzte und abdampfte, so gab jetzt ein Tropfen Eisenchloridlösung zu dem trockenen Rückstande gebracht, ganz deutlich die nämliche violette vorübergehende Färbung. Ein ganz kleines Stückchen Phosphor mit Schwefelammonium gekocht und abgedampft gab dieselbe Reaction. Etwas faules Gehirn mit einem Zündhölzchen destillirt, das Destillat mit Schwefelammonium abgedampft gab mit Eisenchlorid eine violette ins dunkelbraune ziehende Färbung. Palladiumchlorür gab einen tief dunkelbraunen, Zinnchlorür einen schön schwefelgelben, salpetersaures Silberoxyd einen gelben, dann orangefarbenen Niederschlag. — Mit einer näheren Untersuchung der unter diesen Umständen entstehenden, wie mir scheint neuen Verbindung bin ich beschäftigt;

vorläufig schien es mir wichtig genug, die aufgefundene Phosphorreaction sobald als möglich bekannt zu machen.

Ueber die Oxydationsproducte des Schwefeläthylens;

von *J. M. Crafts**).

In einer früheren Mittheilung **) habe ich angekündigt, dafs bei der Einwirkung der Bromverbindung des Schwefeläthylens, $C_2H_4SBr_2$, auf Wasser sich, durch Substitution von Sauerstoff an die Stelle des Broms, ein sauerstoffhaltiger Körper C_2H_4SO bildet. Man erhält diesen sauerstoffhaltigen Körper auch durch directe Oxydation des Schwefeläthylens mittelst Salpetersäure, und es bildet sich bei dieser Einwirkung kein anderes Product, falls die Temperatur 100° nicht erheblich übersteigt. Läfst man aber die Einwirkung unter verstärktem Druck, bei höherer Temperatur, vor sich gehen, so erhält man eine andere Oxydationsstufe mit 2 At. Sauerstoff.

Um die erstere Oxydationsstufe ganz rein zu erhalten, braucht man nur das Schwefeläthylen in kleinen Portionen zu rauchender Salpetersäure zu setzen, ohne bezüglich der Temperaturerhöhung besondere Vorsicht zu beachten, die Säure zu verdampfen und den sich krystallinisch ausscheidenden Rückstand erst mit etwas Wasser, dann mit Alkohol zu waschen, bis er nicht mehr sauer reagirt. Die Analyse dieses Productes entspricht der Formel C_2H_4SO.

Es wird hierbei die ganze Menge Schwefeläthylen zu diesem Oxydationsproduct C_2H_4SO umgewandelt, welches

*) Compt. rend. LV, 332.

**) Diese Annalen CXXIV, 110. *D. R.*

sich in der Salpetersäure löst und bei dem nachherigen Verdampfen der Säure im Wasserbade keine höhere Oxydation erleidet. Ich habe mich davon überzeugt, dafs die zum Waschen angewendeten Flüssigkeiten, das Wasser und der Alkohol, keine organische Säure und nur Spuren von Schwefelsäure enthalten.

Die andere Oxydationsstufe erhält man durch Erhitzen der ersteren mit rauchender Salpetersäure auf 150°, und wenn man dafür Sorge trägt, diese Temperatur nicht zu überschreiten und die Operation zu unterbrechen bevor die Oxydation vollständig vor sich gegangen ist, so verläuft diese Einwirkung eben so glatt wie die vorhergehende; es entsteht ein sauerstoffhaltiger Körper, welcher sich von dem erstbesprochenen durch den Mehrgehalt an 1 At. Sauerstoff unterscheidet, ohne dafs sich noch andere Producte bilden.

Die Oxydation läfst man in zugeschmolzenen Röhren vor sich gehen, die man eine halbe Stunde lang auf 150° erhitzt; das Oxydationsproduct $C_2H_4SO_2$ scheidet sich in kleinen Krystallaggregaten aus der Flüssigkeit ab, sobald sich diese mit einer erheblichen Menge Untersalpetersäure beladen hat. Man öffnet die Röhren, und wenn diese gut erkaltet waren, entweicht dabei nur wenig Gas, was beweist, dafs sich keine Kohlensäure bildete. Man giefst die saure Flüssigkeit in Wasser, welches eine kleine Menge des Körpers $C_2H_4SO_2$ ausscheidet, und man wascht diese Ausscheidung sammt den Krystallen mit siedendem Wasser. Hat man die Oxydation nicht zu weit getrieben, so findet man in dem Waschwasser noch eine gewisse Menge des erstbesprochenen Oxyds gelöst enthalten, nebst Spuren von Schwefelsäure.

Um die beiden Oxydationsproducte von einander zu trennen, benutzt man die Unlöslichkeit des zweiten in Wasser; doch ergeben die Krystalle selbst nach längerem Waschen mit siedendem Wasser etwas zu hohe Zahlen für den Koh-

lenstoff- und den Wasserstoffgehalt, was daran liegt, dafs sie noch etwas von dem Körper $C_2H_4S\Theta$ zurückhalten, wovon sie sich nicht durch Auswaschen befreien lassen. Man kann sie indessen leicht in der Art reinigen, dafs man sie in concentrirter Salpetersäure löst und durch Zusatz von Wasser wieder ausscheidet; diese Ausscheidung giebt, nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen, bei der Analyse Zahlen, welche mit den von der Formel $C_2H_4S\Theta_2$ geforderten vollkommen übereinstimmen.

Wenn man bei der Darstellung dieses Oxydationsproductes noch nach der vollständigen Umwandlung von $C_2H_4S\Theta$ in $C_2H_4S\Theta_2$ mit dem Erhitzen fortfährt oder die Temperatur über 150° steigen läfst, so wird die Zusammensetzung der sich bildenden Krystalle etwas abgeändert; sie geben dann bei der Analyse etwa 1 pC. Kohlenstoff zu wenig, ohne dafs sich indessen in ihren Eigenschaften oder in ihrer Krystallform eine Veränderung wahrnehmen läfst; und selbst wenn man wiederholt bis zu 200° erhitzt, so erhält man kein drittes Oxydationsproduct; nur zersetzen sich dann die Krystalle unter Bildung von Schwefelsäure und Kohlensäure. Diese letztere vollständige Oxydation geht übrigens nur sehr langsam vor sich.

Das Oxydationsproduct des Schwefeläthylens $C_2H_4S\Theta$ ist ein in Wasser löslicher Körper, welcher aus dieser Lösung in spitzen Rhomboëdern, deren Winkel etwa = 73°, krystallisirt. Es geht keine Verbindungen mit den Säuren ein. Durch Ammoniak wird es nicht angegriffen, aber durch Kalilösung wird es zersetzt, und unter den Zersetzungsproducten findet man Schwefeläthylen und bräunliche harzartige Substanzen.

Das Oxydationsproduct des Schwefeläthylens $C_2H_4S\Theta_2$ ist in Wasser, selbst in siedendem, ganz unlöslich. Es löst sich in sehr concentrirter Salpetersäure, und scheidet sich

aus dieser Lösung in kleinen Krystallen ab, welche unter dem Mikroscop die Form von Prismen zeigen, die an den Enden stumpfe Zuspitzungen haben. Es ist sehr wenig löslich in gewöhnlicher Salpetersäure. Es löst sich in wässerigem Aetzkali ohne Schwärzung auf, aber es wird dabei zu einem Körper, welcher durch Zusatz einer Säure zu der Lösung nicht ausgefällt wird, und welcher mit schwach sauren Eigenschaften begabt zu sein scheint. Ich kenne die Natur dieser Umwandlung noch nicht.

Die hier beschriebenen Substanzen sind durch die successive Addition von Schwefel- und Sauerstoffatomen zu dem Aethylen gebildet. Sie stehen bis jetzt noch ohne Analogieen da, aber ich hoffe, dafs weitere Untersuchungen ergeben werden, wo sie einzureihen sind.

Diese Untersuchungen sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt.

Bemerkungen zu einer Arbeit des Hrn. W. Marcet über den Magensaft, die Peptone und ihre Einwirkung auf das polarisirte Licht;

von *L. Corvisart.*

Die Mittheilung des Hrn. Marcet ist in diesen Annalen Bd. CXX, S. 250 (November 1861) erschienen.

Es wird darin behauptet, der reine Magensaft vermöge nicht, das polarisirte Licht abzulenken.

Diese Ansicht beruht sicher nur auf dem angewendeten Verfahren zur Erlangung des Magensaftes. Dieses Verfahren, die Reizung der Schleimhaut mittelst eines Glasstabes, liefert oft nur ein wässeriges, saures, aber nicht pepsinhaltiges Secret.

Das beste Verfahren, *wirklichen, peptischen* Magensaft zu erlangen, besteht darin, die Secretion durch die Gegenwart fester, stickstoffhaltiger und sehr schwer löslicher Nahrungs-

mittel*) anzuregen, und die Flüssigkeit nur innerhalb der ersten 10 Minuten nach Einführung der Nahrung aufzufangen, so dafs sich noch Nichts in derselben gelöst hat. Unsere Beobachtungen ergaben, dafs der auf diese Weise bei Fistelhunden (mit denen auch Marcet experimentirte) erhaltene peptische Magensaft die Polarisationsebene am Soleil'schen Apparate um 8 bis 10 Grade ablenkte.

Das isolirte Pepsin (von Boudault) wirkt auf dieselbe Weise.

Was die Peptone betrifft, so geht aus Marcet's Beobachtungen hervor, dafs das Verdauungsproduct der Knorpel, indem letzterer den Magensaft mit Chondrinpepton schwängert, der aus der Fistel erlangten Flüssigkeit ein der Menge des aufgelösten Peptons entsprechendes Drehungsvermögen mittheilt, indem 0,096 Grm. dieses Peptons in 100 CC. Flüssigkeit (0,024 Grm. in 25 CC.) die Polarisationsebene am Soleil'schen Apparate um *einen* Grad nach Links ablenkt. Herr Marcet bedauert, dafs er die übrigen Peptone nicht in dieser Beziehung prüfen konnte. Versuche, welche wir im Jahre 1858 angestellt, erlauben uns diese Lücke auszufüllen. Wir haben gefunden :

1) dafs *alle* Peptone das polarisirte Licht nach Links drehen;

2) dafs aber nicht alle das gleiche Drehungsvermögen besitzen. Um am Soleil'schen Apparat einen Grad Ablenkung zu erzielen, bedarf es einer Lösung von :

0,080	Grm.	Fibrinpepton	in	100	Grm.	Wasser.
0,100	„	Syntoninpepton	„	„	„	„
0,104	„	Gelatinpepton	„	„	„	„
0,140	„	Albuminpepton	„	„	„	„

Fibrinpepton hatte demnach das gröfste und Albuminpepton das geringste Drehungsvermögen.

3) Demnach haben die Peptone *genau* denselben Grad der Wirkung auf der Polarisationsebene, wie die *ursprünglichen* stickstoffhaltigen Nahrungsmittel, aus welchen sie hervorgehen.

*) Das ausgewaschene und seit mehreren Monaten getrocknete Nackenband von Ochsen oder Pferden dient hierzu ganz vorzüglich.

Untersuchungen über die wasserfreien Säuren;

von *H. Gal.*

Gal hat, im Anschlufs an seine Versuche über das Verhalten der wasserfreien Essigsäure zu Chlor *), die Einwirkung des Broms und des Chlorwasserstoffs auf wasserfreie Säuren untersucht **).

Brom wirkt auf die wasserfreie Essigsäure selbst in der Kälte ein; es tritt bald Erwärmung und Entfärbung des Gemisches ein. Erhitzt man 2 Aeq. Brom auf 1 Aeq. wasserfreie Essigsäure in zugeschmolzener Röhre auf 100°, so erfolgt die Einwirkung fast augenblicklich. Unterwirft man dann den Inhalt der Röhre der Destillation im Wasserbad in einem Strome von Kohlensäuregas, so geht eine bei 81° siedende Flüssigkeit über, welche alle Eigenschaften des Bromacetyls besitzt, und der im Destillationsgefäfs bleibende Rückstand krystallisirt beim Erkalten und erweist sich bei der Analyse als Monobromessigsäure. Das Brom ***) verhält sich somit gegen die wasserfreie Essigsäure ganz analog wie das Chlor :

$$C_8H_6O_6 + 2\,Br = C_4H_3O_2Br + C_4H_3BrO_4.$$

2 Aeq. Brom werden auch von 1 Aeq. wasserfreier Benzoësäure ohne Entwickelung von Bromwasserstoffsäure aufgenommen; das Product liefs den characteristischen Geruch des Brombenzoyls wahrnehmen, aber die wahrscheinlich zugleich mit dieser Verbindung gebildete Brombenzoësäure liefs sich nicht isoliren.

Bei Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf wasserfreie Essigsäure spaltet sich diese zu krystallisirbarer Essigsäure und Chloracetyl. Die Einwirkung verläuft ganz glatt. Das Product beginnt bei der Destillation bei 55° zu sieden, und der Siedepunkt steigt regelmäfsig bis 120°, wo er constant bleibt. Aus dem zuerst Uebergegangenen läfst sich leicht Chloracetyl isoliren, und das bei 120° Uebergehende ist krystallisirbare Essigsäure. Die Einwirkung erfolgt gemäfs der Gleichung :

$$C_8H_6O_6 + HCl = C_4H_3O_2Cl + C_4H_4O_4.$$

*) Diese Annalen CXXII, 374.

**) Compt. rend. LIV, 1227.

***) Wie Gal im Bull. de la soc. chim. de Paris 1862, 49 noch mittheilt, giebt das Jod mit wasserfreier Essigsäure nur ein Gemenge von Jodwasserstoffsäure und Kohle, und Phosphorsuperchlorid wirkt lebhaft auf wasserfreie Essigsäure unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Chloracetyl ein (wie schon Ritter, diese Annalen XCV, 208 beobachtet hatte).

Ausgegeben den 23. December 1862.

Fig. 1.

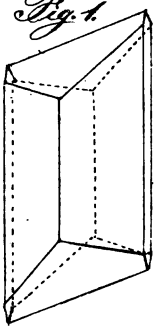


Fig. 2.

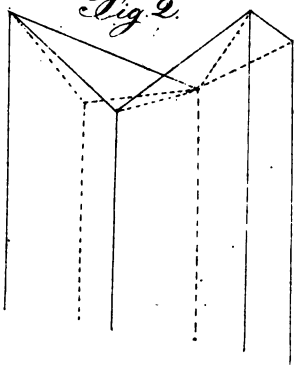


Fig. 4.

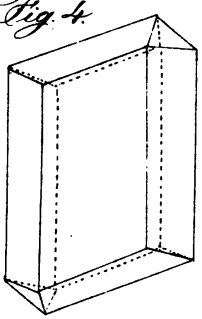


Fig. 3.

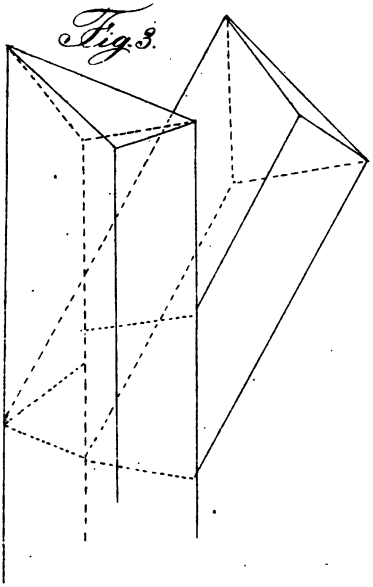
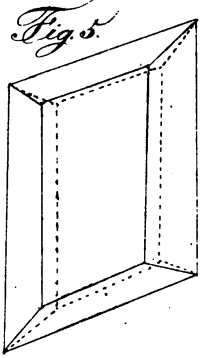


Fig. 5.



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXV. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über die Weinsäure;

von *H. Schiff.*

1) *Ditartrylsäure.*

Die bereits von Berzelius im 19. Jahresberichte ausgesprochene Ansicht, dafs ein Säurehydrat sich noch mit einem oder mehreren Aequivalenten des Anhydrids vereinigen könne, ohne dafs die Basicität der Säure hierdurch eine Aenderung erlitte, ist in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von Wurtz, Lourenço und Friedel bestätigt, erweitert, aber auch beschränkt worden; bestätigt in der Form, „dafs Radicale in mehrfacher Anzahl in ein Molecul einzutreten vermögen und Verbindungen bilden, welche auf condensirtere Typen zu beziehen sind"; erweitert insofern, als diefs sowohl bei sauren als auch bei basischen Radicalen möglich ist und die in das Molecul eintretenden Radicale verschiedenen Säuren oder Basen angehören können; beschränkt, indem ein solches Verhalten nur für mehrbasische Radicale dargethan werden konnte.

Man hat derartige Verbindungen durch directe Zusammenfügung oder durch doppelte Zersetzung erhalten. Wir werden aus dem Folgenden ersehen, dafs dieselben auch

durch Entwässerung der s. g. Hydrate dargestellt werden können, und werden zu gleicher Zeit zwei neue Verbindungen dieser Gattung kennen lernen : die Ditartrylsäure und die Disuccinsäure.

Die Auffindung des ersten wohlbegründeten Beispiels von Isomerie in der organischen Chemie, Weinsäure und trockene Traubensäure (Berzelius 1830), wurde sehr bald durch die Angabe von Braconnot (Ann. chim. phys. XLVIII, p. 299, 1831) erweitert, dafs die Weinsäure durch Schmelzung ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung in eine Verbindung von anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften übergeführt werde. Erdmann (diese Annalen XXI, 9), welcher im Jahre 1837 durch Einwirkung von Salpetersäure auf Gummi und Milchzucker Weinsäure erzeugt zu haben glaubte, eine Angabe, welche erst in neuerer Zeit durch Liebig's Forschergeist ihre gehörige Würdigung erfahren hat, verglich das so erhaltene Product mit der von ihm als „Metaweinsäure" bezeichneten amorphen Weinsäure, bestätigte bei dieser Gelegenheit Braconnot's Angabe und lehrte einige Salze der veränderten Säure kennen. — Fast gleichzeitig lieferte Fremy (Ann. chim. phys. LXVIII, 353, 1838; diese Annalen XXIX, 142) eine ausführlichere Untersuchung der Producte, welche bei Einwirkung höherer Temperatur auf Weinsäure und Traubensäure entstehen.

Er beschreibt eine Tartralsäure : $C_4H_4O_5 + {}^3/_4\,H_2O$
eine Tartrelsäure : $C_4H_4O_5 + {}^1/_2\,H_2O$
und das Weinsäureanhydrid . . . : $C_4H_4O_5$,
welche sich von der Weinsäure . . : $C_4H_4O_5 + H_2O$ nur durch die Elemente des Wassers unterscheiden.—Wesentlich andere Resultate ergab eine zehn Jahre später durch Laurent und Gerhardt unternommene Wiederholung dieser Versuche (Compt. rend. d. trav. chim. 1848; diese Annalen LXX, 348). Sie lieferten zuvörderst eine neue Bestätigung der

bereits von Braconnot und Erdmann gemachten Angabe und behielten für die betreffende Säure nach Erdmann die Bezeichnung *acide métatartrique* bei; ferner beschrieben sie eine Isoweinsäure, welche bei längerer Erhitzung der geschmolzenen Weinsäure entsteht, dieselbe Zusammensetzung wie diese hat, aber nur Ein Aequivalent basischen Wasserstoffs enthält; endlich zeigten sie, dafs die Weinsäure durch Verlust von H_2O zuerst in eine in Wasser leicht lösliche und noch ersetzbaren Wasserstoff enthaltende Verbindung übergeht, dafs diese von ihnen als „Isotartridsäure" bezeichnete Verbindung mit Fremy's Tartrelsäure identisch ist und dafs sie (was übrigens bereits Fremy bemerkte) erst durch längeres Erhitzen in unlösliches Anhydrid übergeht. — Wir werden in der folgenden experimentellen Metakritik Gelegenheit haben, diese Angaben mit denen von Fremy in Uebereinstimmung zu bringen und die Angaben des letzteren Forschers wenigstens theilweise und unter gewissen Einschränkungen zu rehabilitiren.

Dafs die Weinsäure ohne Gewichtsverlust geschmolzen werden kann und dann Metaweinsäure bildet, bedarf kaum einer neuen Bestätigung; aber es ist andererseits auch wahr, dafs, wenn man wenig über die Schmelztemperatur hinausgeht und die Säure einige Zeit bei dieser erhält, ein Verlust von einem halben Molecul Wasser eintritt, ohne dafs damit eine wesentliche Färbung verbunden wäre. Die so entstehende Säure enthält in einem Molecul zwei Aequivalente Tartryl $C_4H_4O_4$, sie ist den Dilactylverbindungen von Wurtz und Friedel, sowie einigen als anomal betrachteten Verbindungen der Mineralchemie vergleichbar :

$\left.\begin{matrix}SO_2\\KH\end{matrix}\right\}O_2$ saures Sulfat

$\left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2$ neutrales Sulfat

$\left.\begin{matrix}SO_2\\SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_3$ Disulfat, s. g. wasserfreies Bisulfat.

$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\M.H\end{matrix}\right|O_2$ $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\M_2\end{matrix}\right|O_2$ $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\C_4H_4O_4\\M_2\end{matrix}\right\}O_3$

saures Tartrat neutrales Tartrat Ditartrat.

Es existirt also eine Verbindung von der Zusammensetzung von Fremy's Tartrelsäure, aber sie besitzt nicht die von Fremy seiner Säure zugeschriebenen Eigenschaften. Andererseits besitzt die Ditartrylsäure und ihre Verbindungen vollkommen alle Eigenschaften, die von Laurent und Gerhardt der Isoweinsäure zugeschrieben werden, und ich stehe nicht an, diese für identisch mit der Ditartrylsäure zu erklären. Wenn diese Forscher der Tartrelsäure von Fremy ein halbes Molecul Wasser abstritten, um sie mit der Isotartridsäure zu identificiren, so übe ich das Vergeltungsrecht, indem ich Laurent und Gerhardt's Isoweinsäure dieselbe Wassermenge entziehe, um wieder eine Säure wenigstens von der Zusammensetzung von Fremy's Tartrelsäure zu rehabilitiren. Laurent und Gerhardt scheinen eine bereits veränderte Substanz analysirt zu haben; wir werden weiter unten auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Die für die Bildung der Ditartrylsäure günstigste Temperatur liegt bei 140 bis 150°; ein Aufschäumen tritt dabei nicht ein. In drei Versuchen, welche mit Berücksichtigung der Mengenverhältnisse vorgenommen wurden, betrug der Gewichtsverlust 6,2, 6,09 und 6,45 pC., also nahe übereinstimmend mit dem berechneten Verlust, welcher 6 pC. betragen sollte. Dennoch ist es mir auf diesem Wege nie gelungen, ein ganz reines Product zu erhalten; es bleibt einerseits noch etwas Metaweinsäure unzersetzt, während andererseits an den Wänden des Tiegels schon etwas Anhydrid entsteht, es ist also obige Uebereinstimmung von keiner besonderen Bedeutung. Von Interesse ist es aber, dafs es mir gelungen ist Ditartrylsäure dadurch zu erzeugen, dafs ich gleiche Aequivalente von Metaweinsäure und Isotartrid-

säure in zugeschmolzener Röhre im Oelbade zusammenschmolz, und dafs ich Ditartrate direct durch Zusammenschmelzen von Tartraten mit Isotartridsäure darstellen konnte.

Bezüglich der Tartralsäure von Fremy ist zu bemerken, dafs nach meinen Beobachtungen eine Temperatur existiren mufs, bei welcher ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Ditartrylsäure und Metaweinsäure eine gewisse Constanz besitzt. Bei zwei verschiedenen Darstellungen erhielt ich zufällig Kalk- und Barytsalze, welche 24,4 pC. Kalk und 46,5 pC. Baryt gaben, Zahlen, welche mit Fremy's Tartralaten $C_4H_4O_5$, $^3/_4\,M_2O$, welche 24,1 pC. Kalk und 46,6 pC. Baryt verlangen, recht wohl übereinstimmen. Es ist Zufall, dafs Fremy gerade die zur Erzeugung dieses Gemenges nöthige Temperatur getroffen hatte; in Bezug auf dieselbe mufs aber in Fremy's Abhandlung ein Irrthum obwalten, denn während S. 355 und 356 (a. a. O.) 200° als die Temperatur angegeben wird, bei welcher die Weinsäure schmilzt und allmälig die Modificationen entstehen, finden wir später (S. 372 und 373) die Angabe, dafs man bei der Darstellung des Anhydrids 180° nicht überschreiten dürfe. Beide Angaben sind unvereinbar; sollte die erstere durch einen Druckfehler entstanden sein und etwa 120° heifsen, eine Temperatur, welche auch Erdmann als den Schmelzpunkt angiebt, und bei welcher die nicht bei 100° getrocknete Säure auch manchmal in der That zu schmelzen anfängt, so ist doch zu bemerken, dafs bei dieser Temperatur keine Ditartrylsäure entsteht *). Fremy ist übrigens selbst geneigt, seine Tartralsäure als eine Mischung von Weinsäure und Tartrelsäure anzusehen;

*) Nach neueren Versuchen schmilzt die bei 110° getrocknete Weinsäure bei etwa 135°, erstarrt aber erst weit niedriger, weil das geschmolzene Product nicht mehr Weinsäure, sondern Metaweinsäure ist. Letztere schmilzt bei etwa 120°.

wir übersetzen Weinsäure in Metaweinsäure, Tartrelsäure in Ditartrylsäure und glauben wenigstens die annähernde Richtigkeit von Fremy's Analysen dargethan zu haben. (Fremy fand 23,1 und 22,8 pC. Kalk und 43,5 pC. Baryt und nimmt noch $^3/_4$ H_2O in den Tartralaten an.)

Die durch mehrstündiges Erhitzen von Metaweinsäure mit Anhydrid dargestellte Ditartrylsäure ist eine unkrystallinische, gummiähnliche Masse, äufserst zerfliefslich und weniger sauer schmeckend als die Weinsäure. Sie löst sich in Alkohol, nicht in Aether. — Zweckmäfsig wägt man etwa 15 bis 20 Grm. wohlgetrockneten löslichen Anhydrids in einer tarirten Glasröhre ab, fügt eine äquivalente Menge bei 110° getrockneter gepulverter Weinsäure hinzu, schüttelt beide in der zugeschmolzenen Röhre gut durcheinander und erhitzt einen Tag lang bei etwa 160 bis 170°. Am Besten läfst man einen geringen Ueberschufs des Anhydrids, weil es kaum zu vermeiden ist, dafs dieses nicht etwas Wasser anziehe und weil die Isotartridsäure wegen ihres unlöslichen Kalksalzes leicht wegzuschaffen ist.

Die Ditartrate können durch doppelte Zersetzung oder bei den Erd- und Metallsalzen durch Zersetzen des Acetats mittelst der freien Säure dargestellt werden. Man wendet hierzu die rohe Säure an, da die Salze der Isotartridsäure sich als unlöslich abscheiden, während die Ditartrate meist leicht löslich sind. Die Alkalisalze und das Kalk-, Kupfer- und Silbersalz verhalten sich auf diese Weise, während das Barytsalz schwerlöslich, das Bleisalz unlöslich ist. Die Salze werden aus der wässerigen Lösung durch Weingeist gefällt; die Alkalisalze scheiden sich ölförmig aus, die übrigen Salze in grofsen weifsen Flocken, welche beim Schütteln leicht zu harzartigen Massen zusammenballen und über Schwefelsäure zu hornigen Salzen austrocknen, welche sich an der Luft nicht weiter verändern. Das Bleisalz ist ein weifses Pulver.

Der Umstand, dafs mehrere Salze der Ditartrylsäure sich auf Alkoholzusatz syrupös ausscheiden, beweist nichts gegen ihre Krystallisirbarkeit. Specielle Versuche lehrten, dafs die Ausscheidung aus weingeistigen Lösungen sehr oft ein ganz anderes Ansehen darbietet, wie die aus wässerigen. Ich erinnere an meine Versuche über den Manganvitriol (diese Annalen CXVIII, 370) und gebe im Folgenden noch eine Anzahl auffallender Beispiele. Das bekanntlich wohl krystallisirbare neutrale Kaliumtartrat scheidet sich auf Zusatz von Weingeist zur wässerigen Lösung ganz ebenso ab, wie das entsprechende Ditartrat; das dicke Oel wird selbst durch mehrmaliges Waschen mit Weingeist nicht krystallinisch. — Die Tartrate von Kalk und Kupfer scheiden sich bekanntlich nach kurzer Zeit aus der wässerigen Lösung als sandiges Krystallpulver ab; fällt man aber eine *weingeistige* Lösung von Kupferacetat oder Calciumacetat mit Kaliumtartrat, so entstehen sogleich grofse hellblaue oder weifse Flocken, welche längere Zeit aufgeschwemmt bleiben und nichts von Krystallisation zeigen. — Fügt man zu einer mit Weingeist unvollständig gefällten Lösung von Kaliumtartrat freie Weinsäure, so scheidet sich der Weinstein nicht als krystallinisches Pulver, sondern als schlammige, den Wänden anhängende Masse ab. — Weingeistige Lösungen der Acetate von Baryum und Blei werden durch Schwefelsäure in Form einer die ganze Flüssigkeit kleisterähnlich erfüllenden Masse gefällt, die kein Chemiker für Bleisulfat oder Baryumsulfat halten würde. Besonders auffallend ist die Erscheinung, wenn man in eine weingeistige Lösung von Baryumacetat einen Tropfen Schwefelsäure einfallen läfst; das Baryumsulfat scheidet sich dann am Boden des Reagensglases in Form einer wie Kieselgallerte aussehenden Masse ab.

Die harzartig sich abscheidenden Ditartrate können durch Durchkneten mit Weingeist in eine krystallinische Masse

übergeführt werden, aber es gelingt auf diese Weise nicht, ihnen die letzten Antheile von Wasser zu entziehen. Ist der Weingeist abgedunstet, so erhält man wieder eine harzige, obgleich etwas cohärentere Masse. Im luftverdünnten Raum wird das Wasser fast vollständig an Schwefelsäure abgegeben, über Schwefelsäure allein hält das anscheinend trockene Salz noch eine ziemliche Wassermenge zurück. Erhitzt man ein so getrocknetes Salz im Luftbade auf 150 bis 160°, so entweicht das Wasser nur zum Theil, ein anderer Theil verbindet sich aber mit dem Ditartrat und bildet saures Metatartrat. Dieses ist in viel Wasser löslich und bei so getrockneten Salzen haben wohl Laurent und Gerhardt den Metallgehalt bestimmt, was sie dann zu dem Schlusse leitete, dafs ihre Isoweinsäure die gleiche Zusammensetzung habe, wie die Weinsäure, aber dabei eine einbasische Säure sei. — Laurent und Gerhardt's Angabe, dafs Silbersalze durch das Kalksalz gefällt werden, habe ich nicht bestätigt gefunden. Das Silbersalz bildet eine ebenfalls harzige, in Wasser lösliche, im Lichte sich färbende Masse. Alle übrigen Angaben, welche Laurent und Gerhardt von den Isotartraten machen, können ohne Weiteres auf die Ditartrate übertragen werden.

Wir haben nun noch einige Worte über die directe Erzeugung der Ditartrate anzuführen. Ich versuchte dieselbe bei dem Kalium-, Calcium- und Kupfersalz und bei der Aethylverbindung. Ein inniges Gemenge von fein gepulvertem Kaliumtartrat und Anhydrid wurde einige Zeit geschmolzen erhalten und nach dem Erkalten mit Wasser behandelt. Es bildete sich beständig eine ziemliche Menge Weinstein, einerseits weil das Anhydrid beim Abwägen und Pulvern Wasser anzieht, andererseits weil ein Theil des Anhydrids in Pyroproducte umgewandelt wird und das hierbei freiwerdende Wasser sich theilweise mit unzersetztem Anhydrid

verbindet. Aus der abfiltrirten Lösung wurde mit Weingeist das ölförmige Kalisalz gefällt, welches sich in allen seinen Reactionen und Umsetzungen als Ditartrat auswies. Während Kaliumtartrat mit wenig Weinsäure versetzt sogleich eine entsprechende Menge von Weinstein ausscheidet, gab das Ditartrat mit unzureichender Weinsäure keine Fällung. Gegen überschüssige Weinsäure verhält es sich wie andere Kalisalze. Durch doppelte Zersetzung wurde übrigens das leicht lösliche Kalk- und Kupfersalz aus dem Kalisalz dargestellt. Auch Eisenchlorid und basische Chromsalze können zur Unterscheidung der Weinsäure und Ditartrylsäure benutzt werden. Versetzt man eine mit Weinsäure vermischte Eisenchloridlösung mit Kali, so färbt sie sich etwas heller und es tritt keine Fällung ein; bei Ditartrylsäure entsteht ein gelbweifser Niederschlag, der sich in überschüssigem Kali mit Orangefarbe auflöst. Basisches Chromchlorid wird durch Weinsäure nicht gefällt; auf Zusatz von Ditartrylsäure gestehen schon mäfsig verdünnte Lösungen zur Gallerte. Diese verschiedenen Reactionen, so wie auch die Darstellung des löslichen Silbersalzes und des kleisterähnlichen Bleisalzes wurden mit den nach verschiedenen Methoden dargestellten Kali- und Kalksalzen öfters vorgenommen.— Wurde Kaliumtartrat rasch und über freiem Feuer mit gewöhnlicher Weinsäure zusammengeschmolzen, so konnte ebenfalls die Entstehung einer kleinen Menge von Ditartrat mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. — Weinstein bis zu anfangender Zersetzung erhitzt liefs kein Ditartrat entstehen. — Mit Kupfertartrat gelang mir die directe Ueberführung in Ditartrat nicht, hingegen gab Calciumtartrat ein sehr günstiges Resultat.

Wird Calciumtartrat mit Anhydrid zusammengeschmolzen und die Masse dann mit Wasser behandelt, so bleibt nur wenig ungelöst. Besonders interessant ist es aber, dafs auch

krystallisirte Weinsäure angewandt und dabei eine reichliche Ausbeute erzielt werden kann. Wurtz und Friedel haben dargethan, dafs der saure milchsaure Kalk beim Erhitzen Wasser abgiebt und eine Dilactylverbindung entstehen läfst. Auch der saure weinsaure Kalk verhält sich auf diese Weise. — Zur Entkräftung eines etwaigen Einwurfs, dafs das mit Wasser ausgezogene Kalksalz auch wohl eine Lösung von Calciumtartrat in Weinsäure sein könne, führe ich an, dafs zur Darstellung des Salzes ein krystallinisches Calciumtartrat verwandt wurde, welches bekanntlich in Weinsäure nur sehr wenig löslich ist; aber das Verhalten einer solchen Lösung ist auch ein ganz anderes, wie das des Calciumditartrats.

Wenn schon aus den angeführten Bildungsweisen die Formel der Ditartrylsäure $2\,C_4H_4O_4\Big|_{H_2}O_3$ nicht mehr zweifelhaft war, so wurden doch die verschiedenen Salze in Bezug auf ihren Metallgehalt untersucht, und das Kalksalz ist diejenige Verbindung, welche am öftersten analysirt wurde. Was die Hauptsache bei der Zubereitung der Salze, nämlich das Trocknen, betrifft, so habe ich das Nöthige bereits oben angegeben. Ich unterlasse es, analytische Einzelresultate anzuführen, und gebe im Folgenden nur eine Zusammenstellung der beobachteten Grenzwerthe mit den berechneten und den von Laurent und Gerhardt gefundenen Zahlen:

	Oxyd berechnet	gefunden	Laurent u. Gerhardt	saures Metatartrat berechn.
$C_8H_8Ca_2O_{11}$	17,5 pC.	17,3 bis 17,8	15,7 pC.	16,6 pC.
$C_8H_8Ba_2O_{11}$	37,0 „	37,2 „ 37,5	43,5 „	35,3 „
$C_8H_8Cu_2O_{11}$	23,2 „	23,1 „ 23,4	22,4 „	22,1 „
$C_8H_8Pb_2O_{11}$	45,9 „	46,2 „ 46,8		
$C_8H_8Ag_2O_{11}$	46,8 „	46,6.		

Die vorstehenden Befunde von Laurent und Gerhardt bestätigen meine Vermuthung, dafs sie zersetzte Verbin-

dungen analysirt haben, und man sieht, dafs ihre Zahlen auch nicht als Beleg für die Existenz der mit der Weinsäure isomeren Isoweinsäure sprechen; ich habe zur Vergleichung die hiernach berechneten Zahlen beigefügt.

Ditartryläther, $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_4O_4\\2\,C_2H_5\end{matrix}\right\}O_3$. — Erhitzt man gleiche Aequivalente Weinsäureäther *) und löslicher wasserfreier Weinsäure einen Tag lang auf 120°, so verbinden sich beide und die gebildete Verbindung kann durch wasserfreien Aether von überschüssigem Anhydrid getrennt werden. Ueber 100° getrocknet bildet er einen dicken Syrup, welcher bei gewöhnlicher Temperatur fettähnlich aber durchscheinend erstarrt und selbst bei — 12° nichts Krystallinisches zeigt. In Aether, Wasser und Weingeist ist er löslich; er ist geruchlos und ohne characteristischen Geschmack. Die wässerige Lösung geht schon bei mittlerer Temperatur allmälig in Aethylweinsäure über:

$$\left.\begin{matrix}2\,C_4H_4O_4\\2\,C_2H_5\end{matrix}\right\}O_3 + H_2O = 2\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\H.C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2.$$

Mit Kali gekocht scheidet sich alsbald Weinstein aus.

Fremy's Angabe, dafs der Bildung der wasserfreien Weinsäure noch Verbindungen vorhergehen, welche weniger Basis zur Sättigung erfordern als die Ditartrylsäure, liefs auf die Existenz von Weinsäuren schliefsen, welche mehr als zwei Aeq. Tartryl in einem Molecul enthalten. Meine defs-

*) *Weinsäureäther.* Die folgende Modification des Verfahrens von Demondésir hat sich als practisch ausgewiesen. Man setzt die mit Salzsäuregas gesättigte weingeistige Weinsäurelösung einige Tage dem directen Sonnenlichte aus, vermischt dann mit dem 3- bis 4fachen Volum Aetherweingeist, sättigt Salzsäure, Weinsäure und Aetherweinsäure mit Baryumcarbonat, destillirt vom Filtrat so lange ab, bis der Siedepunkt auf etwa 90° gestiegen ist, und trocknet im Wasserbade. Dickes Oel, ohne Geruch und von schwach säuerlichem Geschmack; nicht flüchtig.

fallsigen Bemühungen haben indessen zu keinem Resultate geführt.

2) *Isotartridsäure.*

Wenn wir uns die Beziehungen zwischen

Bernsteinsäure Aepfelsäure und Weinsäure

durch die Formeln : $\overset{''}{C_2}H_4 . \overset{''}{C_2}O_2 \Big| O_2$ $\overset{'''}{C_2}H_3 . \overset{''}{C_2}O_2 \Big| O_3$ $\overset{IV}{C_2}H_2 . C_2O_2 \Big| O_4$

veranschaulichen (siehe unten), so stellt sich uns die Weinsäure als eine vieratomige und zweibasische Säure dar. Mehratomige Säuren können aber zwei Aequivalente typischen Wasserstoff in der Form von Wasser abgeben, so dafs noch ein- oder zweibasische Verbindungen zurückbleiben. Ein Beispiel hiervon haben wir in der Weinsäure, welche auf diese Weise in Isotartridsäure übergeht.

$C_4H_2O_2 \Big| O_4$ $C_4H_2O_2 \Big| O_3$

Weinsäure Isotartridsäure.

Um ein Beispiel aus der anorganischen Chemie anzuführen, so stehen beide Verbindungen ganz in demselben Verhältnifs wie die sog. wasserhaltigen neutralen Silicate RO, SiO_2 + HO zu den wasserfreien RO, SiO_2 :

$\overset{IV}{Si} H_4 \Big| O_4$ $Si H_2R_2 \Big| O_4$ $Si R_2 \Big| O_3$

Kieselsäure wasserhaltige sog. neutrale Silicate, wasserfreie

oder in ähnlichem Verhältnifs wie :

$2 \overset{'''}{P}O H_6 \Big| O_6$ $2 PO H_4 \Big| O_5$ $2 PO H_2 \Big| O_4$

Phosphorsäure. Pyrophosphorsäure und (Di-)Metaphosphorsäure.

Von diesem Standpunkte aus hatte es ein Interesse, die Angabe von Laurent und Gerhardt, dafs die lösliche wasserfreie Weinsäure noch ersetzbaren Wasserstoff enthalte, einer nochmaligen Untersuchung zu unterwerfen. Mit Alkalien zusammengebracht geht das lösliche Anhydrid sehr

leicht in Ditartrylsäure über; in wässeriger Lösung findet diefs nach einiger Zeit statt und es wäre also wohl möglich gewesen, dafs hier ebenso wie bei der Isoweinsäure ein Irrthum mit untergelaufen wäre, besonders da die Analysen von Fremy ebensogut auf Salze der Ditartrylsäure passen.

Das Studium des qualitativen Verhaltens des löslichen Anhydrids liefs indessen sehr bald bemerken, dafs hier eine von der Ditartrylsäure verschiedene Verbindung vorliege; ich konnte namentlich die Angabe von Laurent und Gerhardt bezüglich der Unlöslichkeit des Kalk-, Baryt- und Kupfersalzes bestätigen. Bei der Aufnahme von Wasser bilden diese Salze nicht erst Ditartrylsäure, sondern gehen sogleich in Metatartrate über. Anders verhalten sich die in Wasser löslichen und durch Alkohol ölförmig abscheidbaren Alkalisalze der Isotartridsäure. Sie gehen sehr rasch in Ditartrate über, so dafs ich bei mehreren Versuchen, den Kaligehalt des Kalisalzes zu bestimmen, nie auch nur annähernde Resultate erhielt. Versuchte man das Kalksalz zu bereiten, indem man eine soeben bereitete Lösung von Isotartrid und Kaliumacetat mit Weingeist versetzte, das abgeschiedene Oel einige Mal mit Weingeist wusch und es in wenig Wasser gelöst zu einer Lösung von Calciumacetat brachte, so bildete sich bei der etwa fünf Minuten dauernden Operation jedesmal neben dem unlöslichen Salz der Isotartridsäure noch eine beträchtliche Menge des leichtlöslichen, durch Weingeist abscheidbaren Ditartrats. Dafs das Isotartrid sogleich vollständig in Ditartrat übergeht, wenn man es mit freiem Alkali zusammenbringt, ist bereits von Laurent und Gerhardt bemerkt worden.

Es blieb nun noch übrig, die Zusammensetzung der betreffenden Salze zu controliren. Zu diesem Behufe wurde wiederum der Oxydgehalt bestimmt, und es finden sich im Folgenden die Mittelzahlen mit den berechneten und den

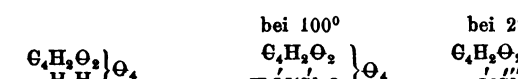
von früheren Forschern gefundenen Werthen zusammengestellt :

	Oxyd berechnet	Schiff	Fremy	Laurent u. Gerhardt
$C_4H_3CaO_5$	18,6 pC.	18,7	17,4	18,1
$C_4H_3BaO_5$	38,3 „	38,1	37,5	37,5
$C_4H_3PbO_5$	47,6 „	47,4	46,9	47,2
$C_4H_3CuO_5$	24,5 „	24,8	—	—

Wir können es hiernach und mit Berücksichtigung eines Versuchs von Laurent und Gerhardt, welcher auf die Bildung eines Salzes $C_4H_2Pb_2O_5$ schliefsen läfst, als feststehend betrachten, dafs wir in der s. g. löslichen wasserfreien Weinsäure eine einbasische aber zweiatomige Säure vor uns haben.

3) *Basicität der Weinsäure.*

Im engsten Zusammenhange mit der Existenz der Isotartridsäure steht die schon öfters behandelte Frage, wie man die bei 220° getrockneten Brechweinsteine gegenüber den bei 100° getrockneten aufzufassen habe. Ausgehend von der Formel $C_4H_4M(SbO)O_6$ der Brechweinsteine betrachteten Laurent und Gerhardt die bei 200° getrockneten Salze als Isotartridsalze $C_4H_2M(SbO)O_5$. Gegen diese Betrachtungsweise bin ich bereits vor fünf Jahren aufgetreten (diese Annalen CIV, 329), indem ich zeigte, dafs wir nicht nöthig haben die letzteren Verbindungen auf eine andere Säure zu beziehen. Jetzt, wo die tetratype Natur der Weinsäure von vielen Chemikern anerkannt ist, werden die typisch geschriebenen Formeln :



Weinsäure — Brechweinsteine

wohl eine allgemeinere Aufnahme finden und man wird auch die analogen Salze :

Kaliumboryltartrat	$C_4H_4K(\overset{\prime}{B}O)O_6$	bei 100°	Soubeiran
Kaliumbortartrat	$C_4H_2K\overset{\prime\prime}{B}O_6$	bei 285°	
Antimonyltartrat	$C_4H_4(\overset{\prime}{S}bO)_2O_6$	bei 100°	Berzelius
	$C_4H_2\overset{\prime\prime}{S}b(\overset{\prime}{S}bO)O_6$	bei 190°	
Kaliumwismuthtartrat	$C_4H_2K\overset{\prime\prime}{B}iO_6$	bei 100°	Schwarzenberg

in ähnlicher Weise aufzufassen haben *).

Bei der Vergleichung der Reactionen einer Brechweinsteinlösung mit denjenigen einer so eben bereiteten Lösung des bei 220° getrockneten Salzes konnte auch nicht der geringste Unterschied nachgewiesen werden. Will man hier eine schnelle Umwandlung in Weinsäure annehmen, so ist dagegen einzuwenden, dafs nach höchstens zwei Minuten doch wenigstens ein kleiner Theil des Isotartrids noch hätte unverändert sein müssen; eine sofortige Aufnahme von H_2O würde eher zu Gunsten unserer Annahme sprechen. Berzelius hat allerdings eine sich von der Weinsäure verschieden verhaltende Säure abgeschieden, indem er das in kochendem absolutem Alkohol suspendirte Salz durch Schwefelwasserstoff zersetzte, welche Zersetzung sehr langsam vor sich ging; aber wenn es Aufgabe der Naturforschung ist, die Thatsachen nicht zu leugnen, sondern sie zu erklären,

---

*) Ohne Zweifel wird man auch ein Salz $C_4H_2K\overset{\prime\prime\prime}{F}eO_6$ darstellen können, wenn man nur ein reines $C_4H_4K(FeO)O_6$ besitzt. Der schwieriger lösliche Theil eines scharf getrockneten Eisenweinsteins ergab (Gmelin IV, 424) :

		$C_4H_2KFeO_6$
Kali	20,6 pC.	19,5
Eisenoxyd	33,8 „	33,2
Säure	45,6 „	47,3.

so wissen wir eben heute, dafs unter den Bedingungen, unter welchen Berzelius arbeitete, *Aethylweinsäure* entstehen mufste. Es ist auch überhaupt nicht wahrscheinlich, dafs die Weinsäure bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Basis in eine ihrer Modificationen übergehe, da wir ja in so vielen Fällen im Gegentheil beobachten, dafs die Salze der modificirten Säuren bei höherer Temperatur sich wieder in Weinsäure umwandeln. Wenn endlich bei den Tartraten der Verlust von $H_2\Theta$ in einem Uebergang in Isotartrat seinen Grund hätte, diese Tartrate sich also bei höherer Temperatur ebenso verhielten, wie die freie Weinsäure, so wäre gar nicht einzusehen, warum nur einzelne und nicht alle Tartrate diese Umänderung erleiden können. — Die folgenden Versuche werden darthun, dafs wir es in den bei höherer Temperatur getrockneten Tartraten durchaus nicht mit Isotartraten zu thun haben.

Es wurde weiter oben angegeben, dafs das direct dargestellte Isotartrat des Chroms grüne gallertige unlösliche Flocken bilde; es sollte nun möglicherweise dem Chromtartrat Wasser entzogen und die hierbei auftretende Verbindung mit der nach der anderen Methode erhaltenen verglichen werden. — Weinsäure löst das Chromoxydhydrat zu einer violetten Flüssigkeit; auf Zusatz von Weingeist zu der noch sauren Lösung erhält man Flocken von gleicher Farbe, welche über Schwefelsäure zu einer dunkelblauen, löslichen Masse austrocknen. Alkali bildet mit der violetten Verbindung sogleich ein grünes Doppelsalz, aus welchem überschüssiges Alkali selbst beim Erhitzen kein Chromhydrat ausfällt. Das bei 130° getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $C_4H_5(\overset{\prime\prime\prime}{C}r\Theta)\Theta_6$ (gefunden 35,7, berechnet 35,6 pC. Oxyd) und verliert bei 220° 8,1 pC. Wasser, entsprechend $H_2\Theta$ (berechnet 8,22 pC.). Die zurückbleibende Verbindung $C_4H_3\overset{\prime\prime\prime}{C}r\Theta_6$ giebt ein

hellviolettes Pulver, welches sich allmälig mit gleicher Farbe in Wasser löst und von dem Isotartrat *vollkommen verschieden* ist. Dieses Salz könnte, seiner Zusammensetzung nach, noch als ein Isotartrat angesprochen werden; der folgende Versuch lehrt uns aber ein Tartrat kennen, in welchem sich vier Aequivalente Metall befinden und welches durchaus nicht als Isotartrat betrachtet werden kann.

Die ersten in dieser Richtung angestellten Versuche, bei welchen die Tartrate von Blei, Kupfer und Zink mit den betreffenden Oxyden innigst gemengt höherer Temperatur ausgesetzt wurden, liefsen *keine* Wasserabgabe bemerken und ich suchte daher basische Salze zu erhalten. Nach Erdmann's Angabe läfst die Lösung von Bleitartrat in verdünntem Ammoniak *) beim Kochen ein Salz fallen, welches 4 Aeq. Oxyd enthält. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz fand ich in der That nach der Formel $Pb_2\Theta$, $C_4H_4Pb_2\Theta_6$ zusammengesetzt. Bei 130° getrocknet verliert dieses Salz noch ein Molecul Wasser = $H_2\Theta$ (gefunden 3,1 bis 3,3 pC., berechnet 3,1 pC.) und es bleibt die Verbindung $C_4H_2Pb_4\Theta_6$ als ein weifses Pulver zurück (Bleioxyd gefunden 79,7 bis 79,9 pC., berechnet 79,8 pC.). Das in Wasser suspendirte Salz ist durch Schwefelwasserstoff leicht zersetzbar und giebt dabei gewöhnliche Weinsäure. Wir haben also hier ein unzweifelhaft tetratypes Weinsäuresalz, das nicht auf die Formel der Isotartridsäure zurückführbar ist. Es können also von der Weinsäure, eben so wie von der Milchsäure, der Salicylsäure u. a., dem Typus (der Atomicität) entsprechende Salze

*) In concentrirterem Ammoniak löst sich Bleitartrat mit Leichtigkeit auf und die Lösung gesteht bei einiger Sättigung zu einer ziemlich festen wasserhellen Gallerte. Für die Lösung in Ammoniumtartrat hatte Wöhler früher Aehnliches beobachtet.

erhalten werden, wenn weitere Mengen von Metall unter geeigneten Bedingungen dargeboten werden.

Das aus Zinnchlorür durch neutrales Tartrat gefällte *Zinnoxydultartrat* fand ich $= C_4H_4Sn_2O_6$ bei 130° zusammengesetzt (Oxyd gefunden 56,33, berechnet 56,4 pC.). Da die Zinnoxydulsalze sich öfters bei höherer Temperatur in Oxydsalze verwandeln, so hoffte ich auf diese Weise das Oxydsalz $C_4H_2\overset{''''}{S}nO_6$ zu erhalten, aber es erfolgte selbst bei eben anfangender Zersetzung des Salzes keine Oxydation. Durch Ammoniak konnte kein basisches Salz dargestellt werden; das Salz wird dabei unter Abscheidung von Oxydulhydrat zersetzt.

Zinktartrat aus dem Acetat durch Weinsäure gefällt und über Schwefelsäure getrocknet bildet ein weifses Krystallmehl von der Zusammensetzung $C_4H_4Zn_2O_6 + 2\,H_2O$:

gefunden	14,5 pC.	Wasser	und	32,4 pC.	Oxyd.
berechnet	14,5 „	„	„	32,3 „	„

Die concentrirtere Lösung des Salzes in Ammoniak gesteht zu einem dicken Kleister; die verdünntere ist klar, trübt sich beim Kochen allmälig und gesteht zuletzt zu einer breiigen Masse, welche nach starkem Auspressen über Schwefelsäure zu pergamentartig durchscheinenden Platten austrocknet. Die Flüssigkeit enthält Ammoniumtartrat, der Niederschlag hat die Zusammensetzung :

$$C_4H_4(NH_3Zn)_2O_6 + 2\,ZnHO$$

und entsteht nach der Gleichung :

$$2\,C_4H_4(N_2H_6Zn)_2O_6 + 2\,H_2O = C_4H_4Am_2O_6 + C_4H_4(NH_3Zn)_2O_6 + 2\,ZnHO.$$

Ob die Fällung ein Gemenge oder eine chemische Verbindung sei, mufste unentschieden bleiben. Bei 160° verliert das Salz ein Molecul Wasser und die Hälfte des Ammoniaks,

aber selbst bei 200°, bei welcher Temperatur das Salz bereits gelb gefärbt erscheint, entweicht die andere Hälfte des Ammoniaks noch nicht ganz.

	berechnet	gefunden
$H_2\Theta + NH_3$	10,2	10,2
$H_2\Theta + 2\,NH_3$	15,1	14,3
$Zn_4\Theta_2$	46,5	46,5.

Da Zersetzung eintrat, ehe sämmtliches Ammoniak entwichen war, so mufste auf die Darstellung von $C_4H_2Zn_4\Theta_6$ verzichtet werden. Es wurde indessen, nachdem diese beiden Versuche mifslungen waren, die Darstellung des Bleisalzes noch mehrmals versucht und der Erfolg war stets der oben mitgetheilte.

4) *Basicität der Citronensäure.*

Man suchte nur beiläufig durch einige Versuche festzustellen, ob auch bei der Citronensäure ähnliche Verhältnisse auftreten können, und man benutzte zu diesen Versuchen das officinelle Eisencitrat, über welches ohnediefs nur wenige Angaben vorliegen. Ein von Dr. Tenner durch Kochen von überschüssigem frisch gefälltem Eisenoxydhydrat mit Säurelösung bereitetes Salz besafs lufttrocken die Zusammensetzung $C_6H_7(Fe\Theta)\Theta_7 + 2H_2\Theta$; es verliert bei 130° $1^1/_2 H_2\Theta$ und bei 150° entweicht noch eben so viel, so dafs in der That ein tetratypes Salz $C_6H_5\overset{'''}{F}e\Theta_7$ erhalten wurde:

	berechnet	gefunden
Verlust bei 130°	9,0	9,0
bei 150°	9,2	9,1
Eisenoxyd	26,8	26,8.

Das Salz war nach dem Trocknen noch *vollständig* in Wasser löslich und zwar *leichter* als das lufttrockene Salz. Ein aus diesem Salz bereitetes ammoniakalisches Präparat zeigte bei 170° getrocknet ebenfalls die Zusammensetzung $C_6H_5\overset{'''}{F}e\Theta_7$ (Oxyd berechnet 32,7, gefunden 32,9 pC.).

Ein aus granatrothen glänzenden Blättchen bestehendes Präparat, welches in Frankreich als *citrate de fer* verkauft wird, zeigte sich ebenfalls ammoniakhaltig, ohne aber wie das gewöhnliche *Ferrum citric. ammon.* zerfliefslich zu sein. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht sehr nahe der Formel $C_6H_5(FeO)_2AmO_7 + 4\,H_2O$. — Die $4\,H_2O$ entweichen bei 140°; über 200° entweicht nebst dem Ammoniak noch ein weiteres Wassermolecül und es bleibt ein Salz $C_6H_4Fe(FeO)O_7$, dem bei 190° getrockneten Antimonyltartrat $C_4H_2Sb(SbO)O_6$ von Berzelius vergleichbar.

Es scheint auch ein tetratypes Kupfercitrat $C_6H_4Cu_4O_7$ zu existiren. Nach Heldt hat das blaugrüne Salz die Zusammensetzung $CuHO$, $C_6H_5Cu_3O_7 + H_2O$, eine Zusammensetzung, welche ich vor einiger Zeit gelegentlich der Untersuchung einiger Kupfersalze zu bestätigen Gelegenheit hatte. Nach Jul. Gay-Lussac verliert das Salz bei 150° $2\,H_2O$, so dafs eine Verbindung $C_6H_4Cu_4O_7$ zurückbleiben würde. — Es scheint aus diesen Angaben hervorzugehen, dafs sich auch bei der Citronensäure unter geeigneten Umständen sämmtliche vier Aequivalente typischen Wasserstoffs durch Metall ersetzen lassen.

5) *Disuccinsäure.*

Ebenso wie die Weinsäure kann auch die Bernsteinsäure bei höherer Temperatur ein halbes Molecül Wasser abgeben. Man erhält die neue Verbindung durch einmalige Sublimation der Bernsteinsäure in verfilzten Nadeln, welche unter dem Mikroscop nichts Ungleichartiges erkennen lassen. Letzterer Umstand widerspricht der etwaigen Annahme, dafs hier ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Säurehydrat und Anhydrid vorliege. Nach übereinstimmenden Analysen von d'Arcet und Liebig u. Wöhler hat das Sublimat die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_7$ und es ist kaum anzunehmen, dafs

zufällig immer die Hälfte der Säure unzersetzt sublimiren sollte. Die Beziehungen zwischen der Bernsteinsäure und der sublimirten Verbindung sind nach den Formeln:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}2\,C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$$

Bernsteinsäure — Disuccinsäure

aufzufassen. Letztere bildet in Wasser nicht in Weingeist lösliche Salze und fällt die Acetate nicht.

Es ist bereits von Wurtz und Friedel dargethan worden, dafs die Bernsteinsäure in solche condensirtere Verbindungen eintreten kann, indem sie einen Lactosuccinäther darstellten. Von anorganischen Verbindungen ist letzterer dem Titanit oder der Chromschwefelsäure von Bolley vergleichbar:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_5H_4O\\Ae_2\end{matrix}\right\}O_3 \qquad \left.\begin{matrix}TiO\\SiO\\Ca_2\end{matrix}\right\}O_3 \qquad \left.\begin{matrix}SO_2\\CrO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$$

Lactosuccinäther — Titanit — Chromschwefelsäure.

Es liegen mir bereits die theoretisch interessanten Resultate einer Reihe von Versuchen vor, welche zeigen, dafs die Chromosulfate und verwandte Verbindungen auf demselben Wege erhalten werden können, auf welchem man zu drei Polyäthylen- und Polylactylverbindungen gelangt ist. Es lehrt diese Versuchsreihe aufs Neue, wie die Forschungen in der organischen Chemie unmittelbare Verwerthung in der Mineralchemie finden können; sie soll demnächst mitgetheilt werden.

6) *Systematisches und Theoretisches.*

Einzelne Reihen von organischen Säuren unterscheiden sich bestimmt in ihrem Verhalten gegen schmelzendes Kali; die Fettsäuren, die Milchsäurereihe u. a. liefern hierbei ein Carbonat, während die Oxalsäurereihe, verschiedene Pflanzensäuren u. s. w. ein Oxalat entstehen lassen. Wir können diefs in den Formeln insofern ausdrücken, als wir in den einen das Radical Carbonyl CO, in den anderen Oxalyl C_2O_2 getrennt schreiben

(für $C\Theta$ ist es bereits von einzelnen Forschern geschehen), und wir finden dann, dafs der Rest des Säureradicals aus einem Kohlenwasserstoff besteht, welcher allmälig die Reihe C_nH_{2n}, C_nH_{2n-1}, C_nH_{2n-2} u. s. w. durchläuft. Wenn wir in dem folgenden Schema die Basicität des Radicals in der Anzahl der im Radical befindlichen Sauerstoffäquivalente ausgedrückt finden (Kekulé), so haben wir noch den weiteren Vortheil, den Typus der ganzen Verbindung sogleich aus dem Typus (der Atomigkeit) des mit $C\Theta$ oder $C_2\Theta_2$ verbundenen Kohlenwasserstoffs ersehen zu können :

Carbonylgruppe :			
$C_nH'_{2n+1}.C\Theta\vert H\vert\Theta$	$C_nH''_{2n}.C\Theta\vert H_2\vert\Theta_2$	$C_nH_{2n-1}.C\Theta\vert H_3\vert\Theta_2$	
$C_2H_4O_2$ Form.	$C_2H_4O_3$ Glyc.	$C_2H_4O_4$ Glyoxyls.	
$C_3H_6O_2$ Ac.	$C_3H_6O_3$ Lact.	$C_3H_6O_4$ Glycerins.	
. . . . .	. . . . .	. . . . .	
Oxalylgruppe :			
	$C_nH''_{2n}.C_2\Theta_2\vert H_2\vert\Theta_2$	$C_nH''_{2n-1}.C_2\Theta_2\vert H_3\vert\Theta_2$	$C_nH'''_{2n-2}.C_2\Theta_2\vert H_4\vert\Theta_4$
	$C_2H_2O_4$ Oxal.	$C_3H_4O_4$ Tartron.	
	$C_3H_4O_4$ Malon.	$C_4H_6O_5$ Mal.	$C_4H_6O_6$ Tart.
	$C_4H_6O_4$ Succ.	. . . . .	. . . . .
	. . . . .		$C_7H_{12}O_6$ Chinas.
			$C_6H_{10}O_8$ Schleims.

$$C_nH^{VI}_{2n-4}.C_2\Theta_2\vert H_6\vert\Theta_6$$

Wir könnten noch weiter gehen und eine Gruppe C_3O_3 entwickeln, für welche aber nur wenige Repräsentanten da sind. Hierher gehört:

$$C_nH_{2n-2}''' \cdot \left.\begin{matrix} C_3O_3 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 \qquad\qquad C_3H_4 \cdot \left.\begin{matrix} C_3O_3 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ Citronensäure.}$$

Man bemerkt leicht, dafs die vorstehende Aufstellung eine Vereinigung der scheinbar einander ausschliefsenden Schemata von Kekulé (diese Annalen CXVII, 128) und von Schiel (CXVI, 107) enthält. Die Carbonylgruppe giebt sämmtliche Oxydationsreihen von C_nH_{2n}, die Oxalylgruppe diejenigen von C_nH_{2n-2} u. s. f.; wir finden in der ersten Gruppe die einbasischen, in der zweiten die zweibasischen Säuren u. s. w.; es enthält endlich die erste Verticalreihe die einatomigen, die zweite die zweiatomigen, die dritte die dreiatomigen Säuren u. s. w. Es liegt aber in dieser Aufstellung auch der Schlüssel dazu, eine Basicitätsregel ohne Rücksicht auf rationelle Formeln aufzustellen und eine Beziehung zwischen Basicität und Atomigkeit nachzuweisen. Bezeichnen wir die Basicität (die Anzahl leichter vertretbarer Wasserstoffäquivalente) durch B, den Typus mit T, und fassen wir die vorstehenden Säuren unter der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-x}O_y$ zusammen, so ergeben sich die folgenden Beziehungen:

Für $x = 0$ ist $B = 1$.
„ $x = 2$ „ $B = 2$.
„ $x = 4$ „ $B = 3$ u. s. w.
„ $x = 2a$ „ $B = (1 + a)$ und da
$\frac{x}{2} = a$ „ $B = 1 + \frac{x}{2}$.

Für $B = 1$ und $y = 2$ ist $T = 1 = 2 - 1$.
„ $B = 1$ „ $y = 3$ „ $T = 2 = 3 - 1$.
„ $B = 2$ „ $y = 5$ „ $T = 3 = 5 - 2$.
Allgemein also $T = y - B = y - \left(1 + \frac{x}{2}\right)$.

Mittelst dieser Formeln wird man also für die vorstehenden Säuregruppen die Basicität und den Typus lediglich aus dem relativen Aequivalentverhältnifs der Bestandtheile ableiten können. Wir erhalten beispielsweise für :

Essigsäure	$C_2H_4O_2$	B = 1	T = 1.
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	B = 1	T = 2.
Sebacylsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	B = 2	T = 2.
Citronsäure	$C_6H_8O_7$	B = 3	T = 4.
Weingeist	C_2H_6O	B = 0	T = 1 (x = − 2).
Glycol	$C_2H_6O_2$	B = 0	T = 2.
Glycerin	$C_3H_8O_3$	B = 0	T = 3.

Da C_nH_{2n} der vorstehenden Säurereihen bei den aromatischen Säuren zu C_nH_{2n-8} wird, so liefsen sich die Formeln zur Berechnung von B und T auch für diese Säuren einrichten. Für das hypothetische Kohlensäurehydrat CH_2O_3 berechnet sich zwar T = 2, aber B unrichtig = 1. — Wo sich eine Unrichtigkeit vorfindet, da werden wohl andere noch nachkommen und schliefslich möchten unsere Formeln wohl eben so wenig einer *allgemeinen* Anwendbarkeit zugänglich sein, als die vielen anderen Regeln, welche man zu ähnlichen Zwecken in Vorschlag gebracht hat.

Anhangsweise erwähnen wir hier noch einiger neuerer Versuche zur künstlichen Darstellung einzelner Pflanzensäuren. Von der Zerlegbarkeit in Oxalsäure und Essigsäure ausgehend, versuchten wir durch Vereinigung dieser beiden Säuren Weinsäure, Citronensäure u. s. w. wieder zusammenzusetzen, etwa :

$C_2HKO_4 + C_2H_3OCl = KCl + C_4H_4O_5$ (Weinsäure-Anhydrid).
$C_2K_2O_4 + 2\,C_2H_3OCl = 2\,KCl + C_6H_6O_6$ (Fumarsäure).
$C_4H_5KO_6 + C_2H_3OCl = KCl + C_6H_8O_7$ (Citronensäure) u. s. w.
Weinstein.

Es traten indessen neben Chlorkalium, Essigsäure und Aldehyd nur gasförmige Zersetzungsproducte auf, welche sehr bald die Röhren zersprengten. Es sollen übrigens diese Versuche noch mit anderen Materialien verfolgt werden.

Ueber ammoniakalische Kobaltverbindungen;

von *Carl Daniel Braun.*

Seit Fremy seine Untersuchungen über das Kobalt veröffentlichte und verschiedene neue ammoniakalische Kobaltverbindungen kennen lehrte, haben sich verschiedene Forscher mit dem Studium dieser Verbindungen beschäftigt, theils um weitere neue Verbindungen zu erzeugen, theils um eine Anschauung über die Constitution der s. g. Kobaltaminbasen zu gewinnen. Gibbs und Genth, deren mit musterhaftem Fleifse und Gewissenhaftigkeit ausgeführten Arbeit wir genauere Kenntnisse über die Kobaltaminverbindungen verdanken, hatten vorzüglich ersteren Punkt im Auge, während Schiff's Untersuchungen mit als Grundlage für seine über die Aminverbindungen aufgestellten Formeln dienen sollen.

Die Untersuchungen, die ich über die ammoniakalischen Kobaltverbindungen ausführte, haben den Zweck : die durch Gibbs und Genth im Allgemeinen nur bekannt gewordenen Verbindungen näher kennen zu lehren, sowie auch Material zu liefern, um über die Constitution dieser Verbindungen eine klarere Einsicht zu erlangen. — Die Analysen der ammoniakalischen Kobaltverbindungen sind, worauf Gibbs und Genth schon hingedeutet haben, häufig mit besonderen

Schwierigkeiten verbunden, welche zum Theil darin bestehen, dafs gewisse Verbindungen ihrer leichten Zersetzbarkeit halber nicht vollkommen rein erhalten werden können. — Was die Bestimmung des Kobalts betrifft, so habe ich dasselbe in den meisten Fällen als Co_3O_4 gewogen und hieraus den Kobaltgehalt berechnet. Beetz führt zwar an, der geglühte Rückstand bestehe aus Co_6O_7; jedoch ergeben die Resultate, wenn man diese Verbindung den Berechnungen zu Grunde legt, im Vergleich zu der Bestimmung als $CoSO_4$ einen zu hohen Kobaltgehalt. Um das Kobalt aus seinen Ammoniakverbindungen abzuscheiden, erhitzte ich dieselben entweder mit Natronlauge, oder schmolz sie mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron zusammen. In ersterem Falle hinterbleibt ein braunschwarzes Oxydhydrat, in letzterem krystallinisches schwarzes Oxyduloxyd, welche beide durch fortgesetztes Auswaschen mit kochendem Wasser von ihrem anhängenden Alkaligehalt fast vollständig zu befreien sind. Zur Bestätigung der Bestimmungen als Co_3O_4 führte ich das erhaltene Oxyduloxyd häufig noch mittelst concentrirter Schwefelsäure in $CoSO_4$ über; hierbei erhielt ich den Gehalt an Kobalt gewöhnlich etwas gröfser als nach Co_3O_4 und erzielte dadurch ein mit der berechneten Menge besser stimmendes Resultat *).

In den Verbindungen des Kobalt-Ammoniaks mit Cyaneisen habe ich Co mit Fe zusammen gewogen. Zu dem Ende wurde die Verbindung im Porcellanschiffchen durch vorsichtiges Erhitzen zersetzt und darauf ein Strom trockenen Sauer-

*) Nimmt man das geglühte Kobaltoxyd als eine Verbindung von 1 At. Co_2O_3 mit 2 At. CoO = Co_2O_3 2 CoO, so erhält man Resultate, wie ich mich nach der Hand überzeugte, die mit den Bestimmungen als $CoOSO_3$ gut und mit der theoretischen Menge sehr annähernd übereinstimmen.

stoffs darüber geleitet, dieser, nachdem die Oxydation des Kohlenstoffs und der Metalle stattgefunden, durch einen Kohlensäurestrom verdrängt und mittelst Wasserstoff reducirt.

Was das Aequivalentgewicht des Kobalts anlangt, so will ich bemerken, dafs ich das ältere (29,5) den Bestimmungen zu Grunde legte. Ich halte diese Zahl für genauer als die von Schneider aufgestellte (30) und werde mich darüber demnächst an einem anderen Orte ausführlicher aussprechen.

Das Chrom wurde in den chromsauren Kobalt-Ammoniakverbindungen in der Regel durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Salpeter in ein lösliches Chromat übergeführt, und die Chromsäure darauf reducirt und als Cr_2O_3 gewogen. Einige Verbindungen wurden auch im Porcellantiegel geglüht, mittelst Wasserstoff reducirt und das Kobalt durch Salpetersäure ausgezogen, worauf das ausgewaschene Chromoxyd geglüht und gewogen wurde. Der Gehalt an Kobalt ergab sich hierbei aus der Differenz.

Das Chlor wurde durch Glühen mit Aetzkalk nach der bei chlorhaltigen organischen Verbindungen üblichen Methode bestimmt, und der Wasserstoff bei einigen Verbindungen durch Verbrennen mittelst Bleichromat als Wasser gewogen.

Nachdem ich so die eingeschlagenen Methoden vorausgeschickt, wende ich mich zur Beschreibung einiger

I. *Roseokobaltverbindungen.*

Als Ausgangspunkt zur Darstellung der meisten meiner Kobaltaminsalze wählte ich das wasserfreie Roseokobaltchlorid oder die von Gibbs und Genth als Purpureokobaltchlorid bezeichnete Verbindung. Ich will hier gleich bemerken in Uebereinstimmung mit Schiff, dafs meiner Anschauung zu Folge die Purpureokobaltsalze nicht Salze einer neuen, mit dem Roseokobaltoxyd isomeren Base sind, sondern dafs die-

selben zweckmäfsiger als basische Verbindungen des Roseokobaltoxydes aufgefafst werden, dafs die Purpureokobaltsalze also Roseokobaltoxydsalze sind. Ich habe Gelegenheit, später ausführlicher darauf zurückzukommen.

Ich hoffte vorerst zur Darstellung des wasserfreien Roseokobaltchlorids einen kürzeren Weg ausfindig machen zu können, und in der That deuteten meine Versuche in dem Probirröhrchen auf eine einfache Darstellung des Salzes; als ich jedoch eine grofse Masse des Kobaltsalzes in Arbeit nahm, erhielt ich verhältnifsmäfsig nur eine Spur des schönen Purpursalzes. Versetzt man nämlich eine Lösung von Kobaltnitrat mit unterchlorigsaurem Natron, so erhält man bekanntlich einen schwarzen Niederschlag von Kobaltsesquioxydhydrat. Wird derselbe noch feucht mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht, so färbt er sich augenblicklich braun und wird alsdann durch weiteren Zusatz von Ammoniak und Salmiak in der Wärme zu einer braunen Flüssigkeit gelöst. Wird letztere nun mit Salzsäure gekocht, so entsteht gewöhnlich unter Salmiakausscheidung eine blau gefärbte Flüssigkeit, die durch Zusatz von Wasser in der Kälte wasserfreies Roseokobaltchlorid fallen läfst. Gibbs und Genth machten ebenfalls ähnliche Beobachtungen; sie bemerken, dafs frisch gefälltes Kobaltoxydhydrat mit starker Ammoniakflüssigkeit übergossen und damit mehrere Wochen hingestellt, sich mit Ammoniak vereinigt, und dafs dann durch Kochen mit Salzsäure die Chloride von Purpureo-, Luteo- und Praseokobalt erhalten werden.

Eine raschere Bildung der Kobaltaminverbindungen beobachtete ich, als Kobaltnitrat mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit im Ueberschufs versetzt und die Flüssigkeit darauf mit ozonisirtem Terpentinöl einige Minuten geschüttelt wurde. Nach Entfernung des Terpentinöls scheidet die dunkelbraune Flüssigkeit beim Kochen mit concentrirter Salzsäure eine

zimmetfarbene Aminverbindung ab, die das Gemisch der Salze einiger Kobaltbasen zu sein scheint *).

Das Roseokobaltoxyd erhält man aufser nach den von Gibbs und Genth angegebenen Methoden auch, indem man Aetzkalk mit dem basisch-oxalsauren Roseokobaltoxyd unter Zusatz von Wasser längere Zeit digerirt. Die Lösung der auf die eine oder andere Weise abgeschiedenen Base besitzt eine kirsch- bis violettrothe Farbe und reagirt stark alkalisch.

Roseokobaltchlorid. — Das wasserfreie Roseokobaltchlorid **), welches von Genth im Jahre 1851 entdeckt worden und dessen Zusammensetzung W. Gregory ***) feststellte, hat die empirische Formel: $5\,H_3N + Co_2Cl_3$. Diese Verbindung besitzt grofse Neigung, sich mit Chloriden zu Doppelchloriden zu vereinigen. Das Platin- und Quecksilberdoppelsalz ist bereits durch Genth und Claudet †) bekannt geworden und später haben Gibbs und Genth die Platin-

---

*) Ich mache hier auf die neuesten Versuche Schönbein's (Journ. f. pract. Chemie Bd. II, Heft 2, 1862) aufmerksam, welchem es jetzt gelungen ist, noch auf andere Weise Ozon zu erzeugen. Wenn man einen Strom des Ozongases in eine ammoniakalische Kobaltoxydullösung leitet, wird man jedenfalls die Oxydation sehr rasch bewirken können.

**) Ich versuchte durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf das basisch-oxalsaure Roseokobaltoxyd ein Oxychlorid zu erhalten; jedoch verläuft hierbei der Procefs anders, als man denken sollte. Als nach der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, was in einer Glasröhre durch Zusammenbringen des längere Zeit bei 100° getrockneten Oxalates mit PCl_5 vorgenommen wurde, die rückständige rosafarbene Masse in heifsem Wasser gelöst wurde, schied sich ein blafs-röthlichweifses Pulver aus, das bei näherer Untersuchung dreibasisch-phosphorsaures Kobaltoxydul $3\,CoO, PO_5$ war. Die Lösung reagirte sauer und gab beim Eindampfen über Schwefelsäure noch mehr dieses Phosphates, aufserdem scheint dieselbe Roseokobaltchlorid enthalten zu haben.

***) Diese Annalen LXXXVII, 125.

†) Diese Annalen LXXX, 277.

verbindung erhalten und sie für identisch mit der von Claudet erhaltenen erklärt, bis auf ein Minus von 1 At. H. Gibbs und Genth bemerken, dafs sie bei Anwendung des wasserhaltigen Roseokobaltchlorids ein Doppelsalz mit Platinchlorid erhielten, dessen Zusammensetzung sie nach einer unvollkommenen Analyse durch die Formel: $5\,H_3N\,.\,Co_2Cl_3 + 3\,PtCl_2 + 8\,HO$ ausdrücken, während das mit Purpureokobaltchlorid erhaltene die Zusammensetzung $5\,H_3N\,.\,Co_2Cl_3 + 2\,PtCl_2$ besitzt. Die Thatsache, dafs das Purpureokobaltchlorid sich nur mit 2 Aeq. $PtCl_2$ verbindet, war auch für sie ein Grund zu der Annahme, dafs die Purpureokobaltsalze zweisäurig seien.

Da sie nun aber die Verbindung des Roseokobaltchlorids mit Platinchlorid nicht näher untersuchten und nur die obige Formel vermuthungsweise aufstellen, so habe ich letzteres Salz dargestellt und analysirt. Wird zu der Lösung eines neutralen Roseokobaltsalzes (ich gebrauchte das Nitrat) unter Zusatz von Salzsäure Platinchlorid gegeben, so entsteht sogleich ein dunkel orangerother, krystallinischer Niederschlag und später setzen sich noch etwas gröfsere Krystalle des Platindoppelsalzes ab. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, bei 100° längere Zeit getrocknet verliert es sein Krystallwasser, erleidet aber sonst keine Zersetzung. Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure scheidet sich Platinsalmiak ab und die Flüssigkeit enthält Kobaltoxydulsalze.

0,4465 Grm. gaben bei 100° getrocknet 0,012 Grm. HO.

0,522 „ „ „ „ „ 0,014 „ „

0,425 „ der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,168 Grm. Co + Pt.

0,493 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,198 Grm. Co + Pt.

Aus diesen Versuchen berechnet sich die Formel:

$$3\,(5\,H_3N\,.\,Co_2Cl_3) + 4\,PtCl_2 + 4\,HO.$$

Die wasserfreie Verbindung verlangt 40,04 pC. Co + Pt, gefunden wurden im Mittel: 39,85; die krystallisirte, wasserhaltige:

		Theorie			Versuche	
H_3N	15	255	17,39		—	—
Co	6	177	12,07	39,05	38,5	39,11
Pt	4	395,76	26,98			
Cl	17	602,82	41,10		—	—
HO	4	36	2,46		2,68	2,68
		1466,58	100,00.			

Diefs zeigt also, dafs die Vermuthung von Gibbs und Genth nicht richtig war. Das erhaltene Doppelsalz enthält, auf die angegebene Weise erhalten, noch weniger Platinchlorid als das mit Purpureokobaltchlorid erhaltene, welches nach den früheren Angaben die Formel $5\,H_3N\,.\,Co_2Cl_3 + 2\,PtCl_2$ besitzt. Es ist wohl möglich, dafs es nicht gleichgültig ist, ob man die Aminsalzlösung zu $PtCl_2$ fügt, oder ob man letztere in einen Ueberschufs des ersteren eintröpfeln läfst, und es ist noch zu entscheiden, ob nicht auch das Salz $5\,H_3N\,.\,Co_2Cl_3 + 2\,PtCl_2$ mit Hülfe des Roseokobaltchlorids erhalten wird, wenn man zu einem Ueberschusse der Platinlösung das neutrale Roseokobaltsalz fügt. In eben dem Sinne habe ich den Versuch mit Purpureokobaltchlorid unternommen und zu einem Ueberschusse einer ziemlich concentrirten Platinchloridlösung die Purpureokobaltchloridlösung allmälig tröpfeln lassen, habe aber, wie die folgenden Resultate zeigen, nur das schon bekannte Salz, der Formel $5\,H_3N\,.\,Co_2Cl_3 + 2\,PtCl_2$ entsprechend, erhalten.

0,3165 Grm. gaben 0,1365 Grm. Co + Pt.

0,2532 „ „ 0,1096 „ Co + Pt.

Im Mittel wurden 43,27 pC. gefunden, während die Formel 43,53 pC. Co + Pt verlangt.

Roseokobaltcyanid. — Das Roseokobaltcyanid scheint seiner leichten Zersetzbarkeit halber nicht in fester Form zu existiren. Bringt man zu einer Lösung von reinem Cyankalium wasserfreies Roseokobaltchlorid, so löst es sich darin mit gelbrother Farbe auf; dabei bemerkt man einen Geruch nach Blausäure und Ammoniak. Ein Theil der Lösung wurde zur Verdampfung an die Luft gestellt, ein anderer Theil über Schwefelsäure. In beiden Fällen trat als Zersetzungsproduct eine reichliche Menge Ammoniak auf, welches die Wandungen des Schwefelsäuregefäfses als krystallinisches schwefelsaures Ammoniak bedeckte; aufserdem bildeten sich büschelförmig aneinander gelagerte monoklinometrische Krystalle von blafsgelber Farbe. Dieselben wurden in Wasser gelöst und wiederholt umkrystallisirt. Ihre Lösung blieb durch Kochen mit Kalilauge unverändert, Schwefelammonium zeigte keine Fällung. Im Röhrchen erhitzt wurde die Substanz blau und später schwarz. Diese Reactionen zeigten schon mit Sicherheit an, dafs der fragliche Körper : Kobaltidcyankalium war. Die Analyse bestätigte diefs :

0,2285 Grm. mittelst concentrirter Schwefelsäure behandelt gaben 0,2815 Grm. $K_3Co_2O_5$, $5\,SO_3$.

0,4000 Grm. mittelst concentrirter Schwefelsäure behandelt gaben 0,5000 Grm. $K_3Co_2O_5$, $5\,SO_3$.

Aus diesen Versuchen berechnet sich im Mittel 17,58 pC. Co und 35,02 pC. K, während die Formel $K_3Co_2Cy_6$ 17,74 pC. Co und 35,32 pC. K erfordert.

Kobaltidcyanroseokobalt bildet sich in schönen dunkelrothen Krystallen, wenn man zu einer möglichst concentrirten Lösung des wasserfreien Roseokobaltchlorids eine concentrirte Lösung von Kobaltidcyankalium fügt *). Es setzen sich

*) Erhitzt man sulfocyansaures Ammoniak zum Schmelzen und giebt hierzu allmälig in kleinen Portionen irgend ein Kobaltoxyd, so bemerkt man die Bildung einer blauen Masse. Mit Wasser

hierbei gleiche Aequivalente beider Verbindungen um. Nach der Analyse von Gibbs und Genth hat dieses Cyanid die Formel $5\,H_3N.Co_2Cy_3 + Co_2Cy_3 + 3$ aq. Genannte Chemiker erhielten das Roseokobaltcyanidkobalt aufser durch Umsetzung mittelst ihres Purpureokobaltchlorids auch durch Wechselzersetzung mit dem wasserhaltigen Roseokobaltchlorid. — Wenn das wasserfreie Roseokobaltchlorid (Purpureokobaltchlorid Gibbs und Genth) das Chlorid einer biaciden Base wäre, wofür es Gibbs und Genth halten, so müfste das durch Umsetzung mittelst Kobaltidcyankalium erhaltene Cyanid der Formel $3\,(\overbrace{5\,H_3N.\,Co_2Cy_2}'')+2\,Co_2Cy_3$ entsprechen; aber der Procefs verläuft anders:

aus $5\,H_3N.Co_2Cl_3$ und $K_3Co_2Cy_6$ wird $5\,H_3N.Co_2Cy_3+Co_2Cy_3$ und $3\,KCl$.

Das mittelst Purpureokobaltchlorid und Kobaltidcyankalium erhaltene Cyanid besitzt die Formel: $5\,H_3N.Co_2Cy_3+Co_2Cy_3 + 3$ aq., wie zwei Analysen zeigen:

0,235 Grm. gaben 0,07235 Grm. Co.

0,410 „ „ 0,327 „ $CoSO_4$.

Als Mittel aus beiden Versuchen ergiebt sich 30,58 pC. Co, was mit der theoretischen Menge 30,57 ganz stimmt.

Ferridcyanroseokobalt. — Analog wie die entsprechende Kobaltverbindung kann auch die Eisenverbindung des Roseokobalts mit Cyan erhalten werden. Gibbs und Genth erhielten das Ferridcyanroseokobalt mittelst Fällung eines Roseokobaltsalzes mid Ferridcyankalium, bemerken aber auch, dafs bei Anwendung des Purpureokobaltchlorids eine Verbin-

---

ausgelaugt, resultirt eine purpurviolette Lösung und ein schwarzes Pulver, Schwefelkobalt, bleibt zurück. In der Lösung ist viel H_4NCNS enthalten. Morland (Quarterly Journal of the Chem. Soc. Vol. XIII, 252) hat bereits früher schon auf ähnliche Weise eine Ammonio-Chromverbindung, welcher er die Formel $Cr_2, 2\,NH_4O, Csy_3$ giebt, erhalten. Ist $Csy = CNS$, so kann diese Verbindung als $2\,H_4NCyS + Cr_2OSCy$ aufgefafst werden?

dung gefällt wird, deren Krystallform und physikalische Eigenschaften ganz mit denen des Roseokobaltferricyanids übereinstimmen; sie halten daher die aus dem Purpureokobaltchlorid erhaltene Verbindung für identisch. Da aber nach Ihnen die Roseokobalt- und Purpureokobaltsalze verschiedensäurig sind, so sind sie genöthigt, hier eine Umlagerung des Purpureokobaltsalzes in Roseokobaltsalz anzunehmen. — Die von mir ausgeführte Analyse bestätigte nun die Vermuthung von Gibbs und Genth in Betreff der Identität beider Producte.

0,298 Grm. gaben 0,089 Grm. Co + Fe = 29,87 pC.

Das Ferridcyanroseokobalt besitzt eine schöne orangerothe Farbe; häufig zeigt es einen goldähnlichen Glanz. In kaltem Wasser ist es unlöslich und kann daher durch einfaches Schlämmen mit demselben von den gleichzeitig bei seiner Bildungsweise auftretenden Zersetzungsproducten *)

*) Ich mufs hier erwähnen, dafs die Umsetzung des rothen Blutlaugensalzes mit wasserfreiem Roseokobaltchlorid nicht so einfach ist, als es anfangs scheinen möchte. Versetzt man nämlich die Roseokobaltchloridlösung mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs dunkler und später fällt als schön orangerother Niederschlag das Ferridcyanroseokobalt nieder. Hierbei tritt gleichzeitig ein Geruch nach Blausäure auf und nach einigen Tagen hat sich an den Gefäfswänden eine grünliche Substanz angesetzt, die von ähnlicher Zusammensetzung wie das von Pelouze erhaltene „Berlinergrün" zu sein scheint, denn diese Verbindung mit Natronlauge gekocht (wobei eine braunrothe Lösung entstand, die Eisenoxyd-Natron enthielt), filtrirt und das Filtrat mit Säure übersättigt, gab sowohl mit Eisenoxydul- wie Eisenoxydlösungen eine blaue Fällung. Aufser dieser grünen Materie bemerkte ich noch das Auftreten eines schwarzen Pulvers, das durch concentrirte Salzsäure, wie auch durch Kalilauge nicht verändert wurde; auf dem Platinblech erhitzt hinterliefs es wenig Rückstand. Wegen der geringen Menge konnte keine genauere Untersuchung mehr vorgenommen werden.

Betrachtet man die bei der Einwirkung des Ferridcyankaliums

getrennt werden; durch heifses Wasser wird es leicht zersetzt.

Ferridcyankobalt-Ammoniak. — Fügt man zu einer Kobaltoxydullösung die Lösung von gelbem Blutlaugensalz, so erhält man bekanntlich einen grünen Niederschlag von Ferrocyankobalt. Wird dieses mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit in verschlossenem Gefäfse digerirt, so erhält man ein rehfarbiges Pulver; nebenbei entstehen auch in geringer Menge kleine orangerothe Krystalle. Einigemal beobachtete ich, wie sich das grüne Ferrocyankobalt mit Ammoniak in eine blafs fleischfarbene Krystallmasse verwandelte. Wurden die Krystalle mit Wasser oder mit Luft in Berührung gebracht, so wurden sie grün und behielten ihre nadelförmige Krystallgestalt bei; nach einiger Zeit verloren sie jedoch auch diese ihre grüne Farbe wieder und wurden schmutzig-grau gefärbt. Es scheint hierbei eine Ferrocyankobalt-Ammoniakverbindung gebildet zu werden, deren Untersuchung ich später vorzunehmen gedenke.

---

auf das wasserfreie Roseokobaltchlorid erhaltenen Producte, so ist allerdings die Annahme zulässig, dafs das Purpureokobaltchlorid sich mit dem rothen Blutlaugensalze in der Art umgesetzt hat, dafs die Verbindung $3\,(5\,H_3N.\overset{''}{\widetilde{Co_2Cy_2}}) + 2\,Fe_2Cy_3$ gebildet worden ist. Entsteht diese Verbindung, so mufs gleichzeitig Chlor auftreten, denn $3\,(5\,H_3N.Co_2Cl_2) + 2\,(3\,KCy + Fe_2Cy_3)$ $= [3\,(5\,H_3N.\overset{''}{\widetilde{Co_2Cy_2}}) + 2\,Fe_2Cy_3] + 6\,KCl + 3\,Cl$. Das Chlor kann in *statu nascenti* nun auf einen Ueberschufs des rothen Blutlaugensalzes zersetzend eingewirkt und so die Bildung des grünen Körpers veranlafst haben. Um zu entscheiden, ob das resultirende Ferridcyanroseokobalt die Formel $5\,H_3N.Co_2Fe_2Cy_6 + 3$ aq. besitzt, oder die obige, ist eine genauere Untersuchung nöthig. Das Ergebnifs meiner unvollkommenen Analyse, sowie die Analogie der Cyaneisen- mit den Cyankobaltverbindungen, so wie das durch Gibbs und Genth auf anderem Wege erhaltene Ferridcyanroseokobalt bestimmt mich vorläufig, letztere Formel anzunehmen.

Läfst man das Ferrocyankobalt mit Ammoniak bei Gegenwart von Luft längere Zeit in Berührung, so färbt es sich dunkel rothbraun und nach einigen Wochen ist alles Ammoniak aus der Flüssigkeit verschwunden. Es wurde dieser Versuch in der Hoffnung angestellt, durch Einwirkung von Ammoniak und Luft auf das Ferrocyankobalt das Ferridcyanroseokobalt zu erhalten. Es entsteht indefs ein anderer Körper : Ferridcyankobalt-Ammoniak, von der Formel $Co_3Fe_2Cy_6 + 2\,H_3N + 6$ aq., wie folgende Versuche zeigen :

0,428 Grm. verloren über Schwefelsäure getrocknet 0,055 Grm. = 12,85 pC. Wasser.

0,3495 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergaben 0,08 Grm. Fe_2O_3 = 16,03 pC. Fe; 14,22 pC. in der lufttrockenen Verbindung.

0,529 Grm. ergaben bei 100° 0,0725 Grm. Wasser = 13,70 pC.

0,529 Grm. ergaben 0,139 Grm. Co_3O_4 = 19,3 pC. Co.

Die Substanz wurde zur Abscheidung des Kobalts *) mit Kalilauge gekocht und im Filtrate das Ferrocyankalium mafsanalytisch nach der Methode von de Haen (diese Annalen XC, 160) bestimmt. Die Kaliumpermanganatlösung war mittelst Ferrocyankaliumlösung festgestellt worden; diese enthielt in 1 CC. 0,02 Grm. $K_4Fe_2Cy_6 + 6$ aq. = 0,010033 Grm. Fe_2Cy_6. 12,15 CC. KMn_2O_8 entsprachen 10 CC. 0,100331 Grm. Fe_2Cy_6. Es wurden verbraucht 33,8 CC. KMn_2O_8 = 0,279923 Grm. = 52,91 pC. Fe_2Cy_6.

0,661 Grm. wurden mittelst Kalilauge zersetzt und das entwickelte Ammoniak volumetrisch bestimmt. Es wurden 25 CC. Schwefelsäure vorgeschlagen, von welcher 10 CC. 8,13 CC. Natronlauge sättigten. 1 CC. Natronlauge entsprach 0,01737 Grm. NaOHO = 0,0073823 Grm. H_3N.

Zum Zurücktitriren wurden verbraucht : 15,5 CC. Natronlauge und 0,25 CC. Schwefelsäure; daher wurden im Ganzen 6,8 CC.

---

*) Es wurden, wie die Analyse zeigt, nur 19,3 pC. gefunden, während die berechnete Menge 22,78 beträgt. Dieser Verlust von 3,48 pC. findet dadurch seine Erklärung, dafs das Kobaltoxyd in Kalilauge etwas löslich ist, denn im Filtrate konnte noch Kobalt nachgewiesen werden. Es stimmt diese Beobachtung mit der Völker's (diese Annalen LIX, 34) überein.

Schwefelsäure von Ammoniak gesättigt = 0,05019964 Grm. = 7,59 pC. H_3N.

		berechnet		gefunden	
Co	3	88,5	22,78	19,30	—
Fe	2	56,0	14,42	14,22	52,91
Cy	6	156,0	40,15	—	
H_3N	2	34,0	8,76	7,59	—
HO	6	54,0	13,89	13,70	—
		388,5	100,00.		

Das Ferridcyankobalt-Ammoniak stellt ein cacaofarbiges Pulver dar, welches durch Kochen mit Kalilauge Ammoniak entwickelt und schwarzes Kobaltoxyduloxyd abscheidet; hierbei wird das Ferridcyankobalt in Ferrocyankalium *) umgesetzt.

---

*) Die Beobachtung, dafs sich das Ferridcyankobalt-Ammoniak mit Kalilauge in der Wärme in gelbes Blutlaugensalz und Kobaltoxyduloxyd umsetzt, liefs es als zweifelhaft erscheinen, welches von den beiden Metallen als Cyanid in der Verbindung enthalten sei. Wenn das Eisen als Cyanid vorhanden ist, so würde dem Ferridcyankobalt die Formel Co_2Cy_3, Fe_2Cy_3 zukommen; wäre dagegen das Kobalt als Cyanid vorhanden, so würde man: $\left.\begin{matrix}Fe_2Cy_2\\CoCy\end{matrix}\right\}Co_2Cy_3$ schreiben müssen. Für die letztere Formel schien zunächst die Bildung von schwarzem Kobaltoxyd zu sprechen; dieselbe war aber auch nach der ersten Formel denkbar und konnte durch eine Oxydation des zuerst abgeschiedenen Kobaltoxyduls auf Kosten des dabei entstandenen rothen Blutlaugensalzes stattgefunden haben, so dafs letzteres dabei in gelbes übergeführt wurde. Die folgenden Versuche zeigen nun, dafs das Kobaltoxydul sowohl, als das Eisenoxydul und sogar das Eisenoxydoxydul im Stande sind, diese Verwandlung wirklich hervorzubringen, indem sie selbst sich höher oxydiren.

1) Ferridcyankobalt mit Natronlauge erhitzt giebt einen schwarzen Niederschlag von Co_3O_4 und in Lösung geht Ferrocyankalium; analog verhält sich das gewöhnlich als Ferridcyaneisen angesehene Gmelinsblau, welches Fe_3O_4 abscheidet, was bereits schon länger bekannt ist.

2) Ferridcyankalium im Ueberschufs mit Eisenoxydhydrat und

Mit verdünnten Säuren erwärmt wird das Ammoniak aus der Verbindung weggenommen und es hinterbleibt Ferrid-

---

Natronlauge erwärmt giebt Ferrocyankalium und Eisenoxyd; eben so verhält sich Kobaltoxydul und Natronlauge gegen *rothes* Blutlaugensalz, es resultirt hierbei Kobaltoxyduloxyd und *gelbes* Blutlaugensalz.

3) Ferridcyankaliumlösung mit Gmelinsblau erwärmt giebt Ferrocyankalium und Eisenoxyd. Das durch Zusatz des Gmelinsblau entstehende Oxyd-Oxydul wird also völlig zu Oxyd.

4) Kobaltidcyankalium auf analoge Weise behandelt, gab kein Kobaltcyankalium; es wurde nicht zersetzt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs das Gmelinsblau sowohl wie das s. g. Ferridcyankobalt keine Analoga des rothen Blutlaugensalzes sind, sondern dafs sie sich vom Typus des gelben Blutlaugensalzes ableiten lassen. Sie enthalten das basische Eisen oder Kobalt in zwei Basicitätsverhältnissen, als $\overset{'''}{fe}_2$, $\overset{'''}{co}_2$ und als $\overset{'}{Fe}$, $\overset{'}{Co}$. Leitet man die Ferrocyanwasserstoffsäure vom Typus $\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_4\\H_4\end{matrix}\right\}$ ab, schreibt sie also $\left\{\begin{matrix}Fe_2\\C_6N_6\\H_4\end{matrix}\right\}$, und die Ferridcyanwasserstoffsäure ebenfalls von $\left\{\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$, daher $\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{fe}_2\\C_6N_6\\H_3\end{matrix}\right\}$, so lassen sich obige Processe durch folgende Gleichungen interpretiren:

1) $$\left\{\begin{matrix}Fe_2\\C_6N_6\\\overset{'''}{Co}\,\overset{'''}{co}_2\end{matrix}\right\} + 4\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left\{\begin{matrix}Fe_2\\C_6N_6\\K_4\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}H_2\\\overset{'''}{Co}\,\overset{'''}{co}_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Ferrocyancobalticobalt.

2) $$\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{fe}_2\\C_6N_6\\K_3\end{matrix}\right\} + 2\left\{\begin{matrix}Fe\\H\end{matrix}\right\}O + \left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left\{\begin{matrix}Fe_2\\C_6N_6\\K_4\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\overset{'''}{fe}_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

3) $$2\left\{\begin{matrix}Fe_2\\C_6N_6\\\overset{'''}{Fe}\,\overset{'''}{fe}_2\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\overset{'''}{fe}_2\\C_6N_6\\K_3\end{matrix}\right\} + 9\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = 3\left\{\begin{matrix}Fe_2\\C_6N_6\\K_4\end{matrix}\right\} + 3\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{fe}_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

Ferrocyanferri-eisen („Gmelinsblau").

Viele der anscheinend complicirt zusammengesetzten Cyan-

cyankobalt, welches getrocknet eine violette Farbe besitzt. Wird das Ferridcyankobalt-Ammoniak an der Luft erhitzt, so verglimmt es.

Das Ferridcyankobalt-Ammoniak schliefst sich an die von Zwenger *) erhaltenen ammoniakalischen Kobaltverbindungen an und steht in Bezug auf seinen Wassergehalt zwischen dem Kobaltidcyankupfer-Ammoniak $Cu_3Co_2Cy_6 + 2H_3N + 5HO$ und dem Kobaltidcyannickel-Ammoniak $Ni_3Co_2Cy_6 + 2H_3N + 7HO$.

Fügt man zu einer Roseokobaltlösung Ferrocyankalium, so erhält man einen dunkelbraunen Niederschlag, der bei längerem Stehen an der Luft cacaofarbig wird. Ich habe diese Verbindung dargestellt und werde über deren Zusammensetzung und Verhalten in der Kürze Mittheilungen machen können.

---

eisen- und der analogen Verbindungen erscheinen höchst einfach, wenn man sie in typischen Formeln ausdrückt; sie sind dann wahre Umsetzungsformeln, indem durch sie die meisten Zersetzungen und Umsetzungen sich deutlich veranschaulichen lassen. So lassen sich nach ihrem ganzen Verhalten für die Cyaneisenverbindungen z. B. folgende Formeln aufstellen:

$$\left.\begin{matrix} Fe_2 \\ \{\mathrm{C}_6N_6 \\ Fe_4 \end{matrix}\right\} ; \qquad \left.\begin{matrix} 3\,Fe_2 \\ \{3\,\mathrm{C}_6N_6 \\ 4\,\overset{'''}{fe}_2 \end{matrix}\right\} ; \qquad \left.\begin{matrix} Fe_2 \\ \{\mathrm{C}_6N_6 \\ K\,\overset{'''}{fe}_2 \end{matrix}\right\}$$

(Ferrocyaneisen „Cyaneisen") (Ferrocyanferri. „Berlinerblau") (Ferrocyanferrikalium. „Ferridcyaneisenkalium" nach Williamson).

$$\left[\left.\begin{matrix} 3\,Fe_2 \\ \{3\,\mathrm{C}_6N_6 \\ 4\,\overset{'''}{fe}_2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} \overset{'''}{fe}_2 \\ \mathrm{C}_6N_6 \\ \overset{'''}{fe}_2 \end{matrix}\right\}\right] ; \qquad \left[2\left\{\begin{matrix} Fe_2 \\ \mathrm{C}_6N_6 \\ Fe\,\overset{'''}{fe}_2 \end{matrix}\right\} + 5\left\{\begin{matrix} \overset{'''}{fe}_2 \\ \mathrm{C}_6N_6 \\ \overset{'''}{fe}_2 \end{matrix}\right\}\right] \text{ u. s. w.}$$

(„Pelouze's Grün" s. „Berliner Grün") (die von Williamson dargestellte grüne Verbindung.)

*) Diese Annalen LXII, 179.

Chromsaures Roseokobaltoxyd. — Trägt man in eine concentrirte Auflösung des gelben Kaliumchromates gepulvertes wasserfreies Roseokobaltchlorid ein, so erhält man ein dunkelrothbraunes Pulver, das sich theilweise in der überstehenden Flüssigkeit auflöst. Die Umwandlung erfolgt augenblicklich. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag besitzt eine zimmtbraune Farbe. Beim Erhitzen mit Kalilauge wird die Verbindung zersetzt, es entsteht Kaliumchromat, freies Ammoniak und Kobaltsesquioxyd, welches mit dunkelbrauner Farbe niederfällt.

0,322 Grm. gaben 0,0887 Grm. Co_3O_4.
0,322 „ „ 0,1150 „ Cr_2O_3.
0,4355 „ „ 0,1147 „ Co_3O_4.
0,4355 „ „ 0,1668 „ Cr_2O_3.

Im Mittel wurden gefunden 19,78 pC. Co und 25,35 pC. Cr, was ziemlich mit der nach der Formel $5\,H_3N.Co_2O_3, 3\,CrO_3$ berechneten Menge (18,52 Co und 24,69 Cr) stimmt. In schönen Kryställchen von seideartigem Glanze kann das chromsaure Roseokobaltoxyd erhalten werden, wenn man in eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat in kleinen Portionen gepulvertes wasserfreies Roseokobaltchlorid einträgt; es entsteht hierbei ein hellgelber flockiger Niederschlag. Bringt man denselben rasch auf ein Filter und wascht mehrere Male mit kaltem Wasser aus, so verwandelt sich die Verbindung beim Trocknen in ein schönes krystallinisches Pulver von der Farbe des Silberbichromates. Oft ereignet es sich auch, dafs die Umwandlung des flockigen Niederschlags schon in der Flüssigkeit vor sich geht; die resultirende Verbindung ist dann aber mehr braun gefärbt und zeigt nicht den schönen Glanz. Die Analyse ergab die Zusammensetzung : $5\,H_3N.Co_2O_3, 3\,CrO_3$.

1,001 Grm. gaben 0,3652 Grm. Cr_2O_3.
1,001 „ „ 0,4720 „ $CoSO_4$.

		Theorie		Versuche
Co	2	59,00	18,52	18,00
O	12	96,00	30,12	30,18
Cr	3	78,72	24,69	25,03
H	15	15,00	4,71	—
N	5	70,00	21,96	—
		318,72	100,00.	

Das krystallisirte chromsaure Roseokobaltoxyd ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heifsem Wasser löst es sich mit dunkelrothgelber Farbe auf. Beim Erkalten fällt es als ein ziegelrothes Pulver nieder, was dieselbe Zusammensetzung besitzt :

0,6775 Grm. gaben 0,3805 Grm. Co + Cr_2O_3.
0,6775 „ „ 0,2555 „ Cr_2O_3 = 25,87 pC. Cr.
0,6775 „ „ 0,1250 „ Co = 18,45 pC. Co.

Auch bei dem sorgfältigsten Auswaschen hält es schwer, das durch Umsetzung von Roseokobaltchlorid mit Kaliumbichromat erhaltene krystallisirte Roseokobaltchromat ganz chlorfrei zu erhalten; vollkommen wird rein es aber durch Umsetzung des Roseokobaltnitrates zu erhalten sein. Mit concentrirter Salmiaklösung erhitzt wird die Verbindung umgewandelt in chromsaures Ammoniak und wasserfreies Roseokobaltchlorid; im Röhrchen erhitzt zerfällt dieselbe in Ammoniakgas, Wasser und Stickgas, wobei die Chromsäure reducirt und in Gemeinschaft mit Kobaltoxydoxydul als schmutziggrün gefärbtes Chromoxyd zurückbleibt.

Es scheinen noch mehrere Verbindungen des Kobaltsesquioxydes mit Ammoniak und Chromsäure zu existiren; ich hatte Gelegenheit, verschiedene Male die Entstehung solcher zu beobachten. Als ich ein wasserhaltiges Roseokobaltchlorid zu einer concentrirten Lösung des rothen Kaliumchromates brachte, erhielt ich einen braunen Niederschlag. Dieser Körper scheint ein Gemenge verschiedener Chromate

zu sein, denn ich erhielt bei verschiedenen Analysen niemals ein übereinstimmendes Resultat. Es wurden z. B. gefunden 13,9; 13,3; 14,12 pC. Kobalt und 45; 53 und 48 pC. Chrom.

In der vom krystallisirten Roseokobaltchromat abfiltrirten Flüssigkeit bemerkte ich einigemal die Abscheidung eines broncefarbigen, stark glänzenden Pulvers, was sich bei der Untersuchung auch als aus Ammoniak, Kobaltoxyd und Chromsäure bestehend zu erkennen gab. Um eine quantitative Analyse auszuführen, reichte die erhaltene Menge nicht aus. Wurde in genanntes Filtrat wieder wasserfreies Roseokobaltchlorid eingetragen, so entstanden neben einer sich abscheidenden krystallinischen gelben Verbindung auch noch nach einigen Tagen dunkle Krystalle, die an der Luft mifsfarbig wurden. Aus dem Filtrate von der Einwirkung des Purpureokobaltchlorids auf Kaliumchromat schieden sich kleine granatrothe Krystalle ab, die anscheinend dem rhombischen Systeme angehören und vielleicht auch $5\,H_3N.Co_2O_3$, $3\,CrO_3$ sind. Behandelte ich den mit wasserhaltigem Roseokobaltchlorid und Kaliumchromat erhaltenen Niederschlag mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so löste sich in der Wärme der gröfste Theil zu einer dunklen rothen Flüssigkeit auf, mit Hinterlassung eines hellbraunen Rückstandes. Aus dem Filtrate hiervon scheiden sich dunkle Krystalle aus, die an der Luft getrocknet fast schwarz erscheinen und an Farbe, vielleicht auch in ihrer Zusammensetzung der folgenden Verbindung ähnlich sind.

Chromsaures Kobaltsesquioxyd-Ammoniak-Salmiak. — Die Lösung des Kaliumbichromates fällt aus einer Kobaltoxydulsalzlösung einen braunrothen Niederschlag, der in starker Ammoniakflüssigkeit gröfstentheils löslich ist. Als ich eine Chlorkobaltlösung, die nebenbei auch Salmiak enthielt, mit Kaliumchromat fällte und in diese Lösung einen Strom Ammoniakgas leitete, so wurde fast die ganze Masse

des Niederschlags zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit gelöst. Nach einigen Wochen hatten sich harte, tief granatrothe federförmige Krystalle abgesetzt, die von der Mutterlauge entfernt abgewaschen wurden.

0,3445 Grm. der zwischen Löschpapier ausgepreßten Verbindung gaben 0,091 Co_3O_4; dasselbe mittelst concentrirter Schwefelsäure in $CoSO_4$ übergeführt, ergab 0,176 Grm. Die CrO_3-bestimmung ging durch einen unglücklichen Zufall verloren.

0,2535 Grm. gaben 0,143 Grm. Co + Cr_2O_3, 0,097 Grm. Cr_2O_3 und 0,046 Co.

0,415 Grm. gaben 0,108 Grm. Co_3O_4, 0,1524 Grm. Cr_2O_3 und 0,198 Grm. AgCl.

Diese Resultate führen zu der Formel: $H_3N.Co_2O_3, 3CrO_3 + H_4NCl$, welche verlangt:

		Theorie		Versuche		
H	7	7	2,30	—	—	—
N	2	28	9,20	—	—	—
Co	2	59	19,40	19,44	18,15	19,11
Cr	3	78,72	25,88	—	26,25	25,23
O	12	96	31,56	—	30,95	30,91
Cl	1	35,46	11,66	—	—	11,80
		304,18	100,00.			

Das chromsaure Kobaltoxyd-Ammoniak-Salmiak ist in kaltem Wasser schwer löslich; leicht löst es sich in heifsem Wasser auf, wird jedoch bald zersetzt in sich abscheidendes braunes basisch-chromsaures Kobaltoxyd und Ammoniak. Beim Erhitzen im Glasröhrchen sublimirt Salmiak, es entwickeln sich Wasserdämpfe und nebenbei ist ein schwacher Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Der Rückstand hat ein blaugraues Aussehen.

Phosphorsaures Roseokobaltoxyd. — Zu einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron wurde wasserfreies gepulvertes Roseokobaltchlorid gegeben und schwach erwärmt; es löste sich auf und bildete eine dunkel-kirschrothe Lösung, aus

welcher über Schwefelsäure im Vacuo eingedampft ein schönes rosenrothes krystallinisches Pulver niederfiel. Dasselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser unter Zusatz von Ammoniak löst es sich leicht auf. Es wurde mit kaltem Wasser längere Zeit ausgewaschen, getrocknet und analysirt.

0,457 Grm. gaben bei 100° getrocknet 0,173 Grm. HO und 0,04517 Grm. Co_3O_4.

Bei näherer qualitativer Untersuchung zeigte sich die Verbindung noch natronhaltig; sie wurde daher in heifsem Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst und wiederholt umkrystallisirt. Auf diese Weise wurde die Verbindung ganz rein erhalten und zwar in prachtvollen kleinen kirschrothen Krystallen.

0,379 Grm. gaben bei 100° getrocknet 0,142 Grm. HO und 0,164 Grm. Rückstand beim Glühen.

Das krystallisirte Roseokobaltphosphat kann auch dargestellt werden, indem man eine Kobaltoxydullösung mit Natriumpyrophosphat fällt, Ammoniak im Ueberschufs zumischt und die Lösung längere Zeit der Einwirkung der Luft aussetzt. Es entstehen hierbei schon häufig schöne Krystalle, meistens aber fällt auch nur ein krystallinisches Pulver, welches aus ammoniakalischer Lösung umkrystallisirt in schönen dunkelrothen Krystallen erhalten wird. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,422 Grm. gaben 0,068 Grm. Co_3O_4 = 11,83 pC. Co und 0,1866 Grm. $2MgO.PO_5$ = 28,29 pC. PO_5.

Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende Formel: $5H_3N.Co_2O_3$, $2PO_5 + 21HO$, welche verlangt:

	Theorie			Versuche		
H_3N	5	85	17,04	—	—	—
Co	2	59	11,82	9,89	—	11,83
O	3	24	4,81	4,03	—	4,81
PO_5	2	142	28,45	—	—	28,29
HO	21	189	37,88	37,85	37,46	—
		499	100,00.			

Die Umsetzung des wasserfreien Roseokobaltchlorids mit Natriumpyrophosphat läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$5\,H_3N\,.\,Co_2Cl_3 + 2\,(2\,NaO\,.\,PO_5) = 5\,H_3N\,.\,Co_2O_3,\ 2\,PO_5 + 3\,NaCl + NaO$$

und die Entstehung derselben aus ammoniakalischer Kobaltnitratlösung und Natriumpyrophosphat durch die Einwirkung der Luft drückt folgende Gleichung aus :

$$2\,CoONO_5 + 2\,(2\,NaO\,.\,PO_5) + 5\,H_3N + O$$
$$= 5\,H_3N\,.\,Co_2O_3,\ 2\,PO_5 + 2\,NaONO_5 + 2\,NaO.$$

Das phosphorsaure Roseokobaltoxyd ist in kaltem Wasser schwer löslich; in heifsem löst es sich leichter auf, erleidet aber dabei bald eine Zersetzung. Die Krystalle verwittern an der Luft; sie gehören dem hexagonalen Systeme an. Beobachtet wurden folgende Flächen : P; 0P; P∞. Die Winkel von P waren nicht zu messen. Beim Trocknen bei 100° geht sämmtliches Wasser der Verbindung weg und es hinterbleibt wasserfreies phosphorsaures Roseokobaltoxyd als ein schönes rosenrothes Pulver. Beim Glühen wird dieses zersetzt und es entsteht ein Kobaltmetaphosphat : $2\,CoO,\ 2\,PO_5$, welches nach der Rechnung 43,48 pC. der Verbindung beträgt; gefunden wurden 43,28 pC.

Glüht man das krystallisirte Roseokobaltphosphat, so behält es bei nicht zu starker Hitze seine Krystallform bei und es resultirt ein lavendelblaues Kobaltphosphat; dagegen ist dieses smalteblau gefärbt, wenn man das gepulverte Roseokobalt stark glüht. Der Rückstand besitzt nach den Analysen

die empirische Zusammensetzung $CoO + PO_5$, jedoch ist diese Verbindung nicht identisch mit dem von Maddrell *) und auch von H. Rose auf anderem Wege erhaltenen metaphosphorsauren Kobaltoxydul, welches dieselbe procentische Zusammensetzung hat. Es ist vielmehr eine Modification dieser Verbindung und schliefst sich an das von Fleitmann **) erhaltene dimetaphosphorsaure Natron $2NaO.2PO_5$ an; ich bezeichne es daher als dimetaphosphorsaures Kobaltoxydul.

Aufser der Farbe zeigt diese Verbindung noch folgendes abweichende Verhalten von der Maddrell'schen Modification: Concentrirte Ammoniakflüssigkeit giebt damit eine braune Lösung und es hinterbleibt ein rothbraunes Pulver. Kalilauge verwandelt es in der Kälte in ein rosenrothes Pulver, beim Kochen damit entsteht anfangs eine blaue Lösung und allmälig scheidet sich schwarzbraunes Kobaltoxydhydrat ab. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte nicht; beim Erwärmen damit löst sich etwas davon auf, während der Rückstand eine brillant-carmoisinrothe Farbe besitzt, der sich nach dem Abgiefsen der Schwefelsäure mit rosenrother Farbe in Wasser löst.

Metaphosphorsaures Roseokobaltoxyd. — Analog wie ich das vorhin beschriebene basisch-phosphorsaure Roseokobaltphosphat, welches auch als eine Verbindung von 1 At. metaphosphorsaurem Roseokobaltoxyd und 1 At. pyrophosphorsaurem Roseokobaltoxyd aufgefafst werden kann,

(denn: $3(5H_3N.Co_2O_3, 2PO_5) = 5H_3N.Co_2O_3, 3\dot{P}O_5 + 2(5H_3N.Co_2O_3), 3\ddot{P}O_5$),

erhalten habe, suchte ich auch das neutrale oder das Metaphosphat darzustellen. Zu dem Ende wurde in eine concentrirte Lösung von metaphosphorsaurem Natron in kleinen

*) Diese Annalen LXI, 52.

**) Pogg. Ann. LXXVIII, 246 u. 351.

Portionen wasserfreies Roseokobaltchlorid eingetragen. Es entsteht eine dunkelrothe Lösung, aus der sich über Schwefelsäure abgedampft unverändertes Natriumphosphat neben kleinen Würfeln von NaCl ausgeschieden hatte. Die Lösung wurde abgegossen und concentrirt; es resultirte eine syrupdicke purpurrothe Flüssigkeit, welche unlöslich in Alkohol, aber leicht löslich in Wasser ist; sie scheint das Phosphat $5\,H_3N.Co_2O_3$, $3\,PO_5$ zu enthalten.

Ich versuchte noch mit mehreren anderen Salzen Umsetzungen hervorzubringen, aber mit geringem Erfolge. In einer Lösung von Kaliumarseniat löst sich das Roseokobaltchlorid in der Wärme mit dunkelrother Farbe auf; wird die Lösung eingedampft, so erhält man eine schmierige, ölartige Masse, aus welcher später Krystalle von Kaliumarseniat anschiefsen. Arsenige Säure in Ammoniakflüssigkeit gelöst zu einer möglichst concentrirten Lösung von Roseokobaltchlorid gegeben, trocknet beim Verdampfen über Schwefelsäure zu einem fleischfarbenen Pulver ein. Borax und Roseokobaltchlorid in Wasser gelöst setzen sich allmälig um und man erhält dunkele granatrothe harte Krystalle, die vielleicht die Zusammensetzung $5\,H_3N.Co_2O_3$, $2\,BO_3$ besitzen.

Salpetrigsaure Roseokobaltoxydsalze. — Die salpetrigsauren Roseokobaltoxydsalze oder die „Xanthokobaltsalze" sind von W. Gibbs im Jahre 1852 entdeckt worden. Man erhält dieselben bekanntlich, wenn man die Dämpfe von N_2O_8 auf die Lösungen der Purpureo- oder Roseokobaltoxydsalze einwirken läfst. Gibbs und Genth lassen es unentschieden, ob Stickoxyd oder salpetrige Säure in diesen Verbindungen enthalten ist, denn da alle wenigstens 1 At. Wasser enthalten, so kann durch die Analyse nicht wohl über ein Plus oder Minus von 1 At. Wasserstoff entschieden werden. Nach Gibbs und Genth ist die hypothetische Base „Xanthokobaltoxyd" eine biacide und sie schreiben dieselbe $NO_2\frown5NH_3\frown Co_2O.O_2$;

NO_2 ist daher als Paarling darin enthalten. Schiff*) bezeichnet in seiner neuesten Arbeit: „Zur Kenntnifs der metallhaltigen Ammoniumderivate", die in den s. g. Xanthokobaltoxydsalzen enthaltene Basis als „Azodiamikobalticonium" und stimmt der Ansicht von Gibbs und Genth darin bei, dafs NO_2 mit der Base inniger gebunden sei. Schiff sagt (S. 34): „Wir müssen das eingetretene Stickoxyd schon defshalb als einen inniger gebundenen Bestandtheil der Basis betrachten, weil selbst Schwefelsäure sich in der Kälte mit den Salzen mischen läfst, ohne dafs Gasentwickelung stattfindet. Erst beim Erwärmen erfolgt reichlicher Austritt von Stickoxyd, während die Salpetrigsäuresalze von Schwefelsäure schon in der Kälte zersetzt werden." Es läfst sich hierauf erwiedern, dafs das Kalium-Kobaltnitrit, oder das durch Fischer entdeckte und später durch St. Evre und Stromeyer genauer bekannt gewordene salpetrigsaure Kobaltoxyd-Kali in der Kälte beim Zufügen von starken Säuren auch keine Gasentwickelung zeigt und sich dieses Salz insofern ganz anders verhält, wie die gewöhnlichen Salze der salpetrigen Säure. — Otto hat bereits in der neuen Bearbeitung seines Lehrbuchs (Bd. II, Abth. III, 51) schon bemerkt, dafs die Xanthokobaltoxydsalze bei der Annahme, dafs salpetrige Säure in ihnen enthalten ist, auch als Doppelsalze von salpetrigsaurem Roseokobaltoxyd mit anderen Roseokobaltsalzen angesehen werden können.

Meinen Untersuchungen zufolge, mit denen ich jedoch noch nicht zum Abschlufs gediehen, ist es viel wahrscheinlicher, dafs NO_3 in diesen Verbindungen vorhanden ist und dafs die Xanthokobaltsalze nicht Salze einer neuen Basis sind. Betrachtet man z. B. die Bildungsweise des salpetersauren

*) Diese Annalen CXXIII, 35.

Xanthokobaltoxydes aus einer Kobaltnitratlösung, Ammoniak und Untersalpetersäure :

$$2\,CoONO_5 + 11\,H_3N + 4\,N_2O_8 + 6\,HO = 5\,H_3N.Co_2O_3,\,2\,NO_5.NO_3 + 4\,H_4NONO_5 + 2\,H_4NONO_3 + NO_2$$

und ferner die Bildung aus Roseokobaltchlorid und Untersalpetersäure in wässeriger Lösung :

$$5\,H_3N.Co_2Cl_3 + 2\,N_2O_8 + 3\,HO = 5\,H_3N.Co_2O_3,\,2\,NO_5.NO_3 + NO_3 + 3\,HCl$$

und schliefslich die Zurückführung des Xanthokobaltnitrates durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Roseokobaltchlorid, so scheint es mir viel gerechtfertigter, dafs salpetrige Säure in diesen Verbindungen enthalten ist, als die Annahme, dafs NO_2 in Paarung mit Roseokobaltoxyd darin bestehe.

Das salpetrig-salpetersaure Roseokobaltoxyd (salpetersaures Xanthokobalt) ist von Gibbs und Genth erhalten worden, indem sie zu einer Kobaltnitratlösung, die mit Ammoniak übersättigt worden, die aus Amylum und Salpetersäure entwickelten Dämpfe von N_2O_8 leiteten. Zur Darstellung eines ganz reinen Präparates fand ich folgenden Weg als zweckmäfsig : Salpetersaures Kobaltoxydul wird in möglichst wenig Wasser gelöst und hierzu alsdann ein Ueberschufs einer concentrirten alkoholischen Ammoniaklösung gefügt, das Gefäfs gut abgekühlt und die eben erwähnten Dämpfe eingeleitet. Man erhält auf diese Weise einen äufserst zarten, flockigen, gelben Niederschlag, der mit Alkohol einigemal ausgewaschen wird und darauf in möglichst wenig heifsem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung krystallisiren alsdann kleine, oft sternförmig gruppirte Krystalle von reinem salpetrig-salpetersaurem Roseokobaltoxyd heraus. Giebt man zu gepulvertem Roseokobaltchlorid alkoholisches Ammoniak und leitet in diese Flüssigkeit die untersalpetersäurehaltigen Dämpfe, so findet weiter keine Einwirkung statt; das Roseokobaltchlorid bleibt unverändert, als Product erhält man Salpetrigsäure-Aether. Es wurde dieser Versuch in der Hoffnung ausgeführt, den Wasserstoff in

diesen Verbindungen durch Stickstoff substituiren zu können. P. Griefs *) hat bekanntlich auf diese Weise bei verschiedenen Amidosäuren, sowie auch beim Anilin, Toluidin u. s. w. dasselbe erreicht.

Salpetrigsaures und salpetersaures Roseokobaltoxyd. — Wird zu einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul die Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak nebst Ammoniak gegeben, so erhält man eine dunkelbraungelbe Flüssigkeit, aus der sich nach einigen Tagen dunkelbraune glänzende Krystalle absetzen. Es wurden auf 1 Aeq. $CoONO_5$ + 6 aq., 2 Aeq. $KONO_3$ und 2 Aeq. H_4NCl angewandt und hierzu ein Ueberschufs von Ammoniak gegeben. Die erhaltenen Krystalle (sie waren noch etwas chlorhaltig) wurden zwischen Fliefspapier ausgepreſst und analysirt :

0,644 Grm. gaben 0,361 Grm. $CoSO_4$.
0,6645 „ „ 0,302 „ HO.

Aus diesen Versuchen berechnet sich die Formel :

$$2\,(5\,H_3N\,.\,Co_2O_3) + 2\,NO_5 + 3\,NO_3 + HO = 5\,H_3N\,.\,Co_2O_3,\ 2\,NO_5\,.\,NO_3 + 5\,H_3N\,.\,Co_2O_3HO\,.\,2\,NO_3.$$

	berechnet	gefunden
Co	20,81	21,34
H	5,46	5,05.

Die Bestimmung blofs der beiden Elemente Kobalt und Wasserstoff läfst jedoch noch nicht mit Sicherheit die Aufstellung einer Formel zu; nimmt man z. B. folgende Zusamsetzung an :

$$5\,H_3N\,.\,Co_2O_3,\,2\,NO_5\,.\,NO_3 + 2\,H_3N\,.\,Co_2O_3,\,2\,HO\,.\,NO_5 + 4\,HO,$$

so stimmen die gefundenen Werthe eben so gut, denn diese Formel verlangt :

	berechnet	gefunden
Co	21,57	21,34
H	4,93	5,05.

*) Diese Annalen CXIII, 202 u. 334.

Künzel stellte auf analoge Weise ein basisch-salpetersaures Pentaminkobaltsesquioxyd dar, welchem er die Formel $2\,(Co_2O_3,\ 5\ H_3N) + 5\,NO_5$ giebt. Ich halte daher vorläufig die erstere der aufgestellten Formeln für wahrscheinlicher. Die Krystalle erhielt ich leider nicht in der Menge, dafs ich noch eine Stickstoff- oder Ammoniakbestimmung hätte ausführen können. Künzel's basisch-salpetersaures Pentaminkobaltsesquioxyd reiht sich unzweifelhaft an diese Verbindungen an, es läfst sich, wenn man noch 1 At. HO darin annimmt, betrachten als eine Verbindung von neutralem wasserfreiem Roseokobaltnitrat, verbunden mit dem für sich bis jetzt noch unbekannten basischen Roseokobaltnitrat:

$$2\,(5\,H_3N.Co_2O_3) + 5\,NO_5 + HO = 5\,H_3N.Co_2O_3,\ 3\,NO_5 + 5\,H_3N.Co_2O_3HO,\ 2\,NO_5.$$

Ich will hier noch einiger Verbindungen gedenken, die ich dargestellt, zu deren genaueren Untersuchung mir jedoch bis jetzt die nöthige Zeit mangelte. — Giebt man ein Gemisch von 1 Aeq. wasserfreiem Roseokobaltchlorid und 3 Aeq. Kaliumnitrit unter Zusatz von etwas Wasser in eine Glasröhre, die darauf zugeschmolzen wird, und erhitzt dieselbe einige Tage im Wasserbade, so verschwindet allmälig das Roseokobaltchlorid und es setzen sich durch die ganze Flüssigkeit gelbbraune Krystalle einer neuen Verbindung ab. Beim Oeffnen der Glasröhre ist ein Geruch nach Ammoniak bemerkbar, was andeutet, dafs das Roseokobaltchlorid hierbei eine Zersetzung erlitten hat. Wendet man einen Ueberschufs des Roseokobaltsalzes an (auf 1 Aeq. desselben 1 Aeq. $KONO_3$), so resultiren dunkelbraun gefärbte Krystalle. — Ich war bemüht, direct nachzuweisen, dafs die Xanthokobaltsalze salpetrigsaure Roseokobaltoxydsalze sind, und schlofs zu dem Ende das Xanthokobaltnitrat mit Silbernitrat unter Zusatz von Wasser in eine zugeschmolzene Röhre ein und erhitzte es längere Zeit im Wasserbade bei 100°. Es ist die Möglich-

keit gegeben, dafs auf diese Weise die Salpetersäure im Xanthokobaltsalz durch salpetrige Säure substituirt wird und dafs daher Roseokobaltnitrat und Silbernitrit gebildet werden. Es entstand jedoch dabei ein schwarzer Niederschlag von Kobaltoxyd und eine fast farblose Lösung, die Ammoniaksalze enthielt. Als ich das Silbernitrat mit Bleinitrat vertauschte und bei 100° erhitzte, zeigte sich keine Einwirkung; erst bei 120° wurde die Verbindung zersetzt in sich abscheidendes schwarzes Kobaltoxyd und in ein basisches Bleisalz. Die überstehende blafs-röthlichgelb gefärbte Flüssigkeit enthielt neben Ammoniaksalzen Kobaltoxydul gelöst, was durch Versuche nachgewiesen wurde. — Auf diesem Wege ist daher der Nachweis, dafs in diesen Verbindungen NO_3 vorhanden ist, der leichten Zersetzbarkeit der Xanthokobaltsalze halber nicht möglich.

II. *Luteokobaltverbindungen.*

Die Base Luteokobaltoxyd : $6\,H_3N\,.\,Co_2O_3$, welche in den von Fremy zuerst dargestellten Luteokobaltiaksalzen enthalten ist, bildet drei Reihen von Salzen, von welchen bis jetzt jedoch nur die neutralen und einige saure bekannt sind; einige bilden sich bei der Oxydation ammoniakalischer Kobaltlösungen an der Luft, vorzüglich dann, wenn viel Ammoniaksalz in der Lösung enthalten ist. So erhält man das Chlorid leicht, wenn man eine Chlorkobaltlösung mit vielem Ammoniak und Salmiak versetzt der Einwirkung der Luft exponirt. Nach einigen Wochen lagern sich schöne braungelbe, glänzende Krystalle ab, denen zuweilen die Entstehung gröfserer vorausgeht. Mit Gibbs und Genth mufs ich bemerken, dafs das Luteokobaltchlorid nicht in regulären Octaëdern krystallisirt, wie Fremy angiebt, sondern dafs die Krystalle dem rhombischen Systeme angehören, wie auch Dana's Messungen ergeben haben. Das Luteokobaltchlorid, welches ich

wegen seiner leichten Reindarstellung zum Ausgangspunkt für die Bereitung einiger anderen Luteokobaltsalze wählte, ist in kaltem Wasser löslich; concentrirte Salzsäure fällt es hieraus als gelben Niederschlag, heifses Wasser nimmt viel des Salzes auf und die gesättigte Lösung hat eine dunkelrothgelbe, der concentrirten Lösung des Kaliumbichromates sehr ähnliche Farbe. Aus heifser Lösung fällt das Salz beim Erkalten in schönen glänzenden, nadelförmigen Krystallen nieder. Mit Chlormetallen geht es leicht Doppelverbindungen ein, welche zum Theil durch Rogojsky und Gibbs u. Genth bekannt geworden sind; eine andere derartige Doppelverbindung ist das

Chlorluteokobalt-Zinnchlorür. — Diese Verbindung wird erhalten, wenn man zu einer concentrirten Lösung von Luteokobaltchlorid eine saure Lösung von Zinnchlorür in der Wärme hinzufügt. Beim Erkalten erhält man schöne goldglänzende rhombische Blättchen, die zum Trocknen auf ein Filter gebracht ihre Krystallform ändern (wahrscheinlich, indem ein wasserärmeres Salz entsteht) und sich in mehr körnig aussehende gelbe Krystalle verwandeln. Die Analyse dieser letzteren Krystalle führte zu der Formel:

$$6\ H_3N\ .\ Co_2Cl_3 + 3\ SnCl + 10\ HO,$$

wie folgende Resultate zeigen:

0,4205 Grm. gaben 0,146 Grm. SnO_2 und 0,0516 Grm. Co_3O_4.
0,2405 „ „ 0,1005 „ HO.

		Theorie		Versuche	
N	6	84	13,17	—	—
H	28	28	4,39	—	4,64
O	10	80	12,54	—	—
Co	2	59	9,25	9,01	—
Sn	3	174	27,28	27,21	—
Cl	6	212,76	33,37	—	—
		637,76	100,00.		

Setzt man zu einer heifsen, sauren Lösung von Luteokobaltchlorid eine Lösung des von Rammelsberg zuerst erhaltenen Doppelsalzes SnCl + AmCl, so erhält man beim Erkalten dunkelbraungelbe Blättchen, welche die Zusammensetzung : $6\,H_3N\,.\,Co_2Cl_3 + 3\,SnCl + 8\,HO$ zu haben scheinen *).

Ferridcyanluteokobalt. — Das Ferridcyanluteokobalt hat die Zusammensetzung $6\,H_3N\,.\,Co_2Cy_3 + Fe_2Cy_3$, welche Formel von seinen beiden Entdeckern aus Analogie mit dem von ihnen analysirten Kobaltidcyanluteokobalt aufgestellt wurde. Nach Gibbs und Genth ist noch 1 At. Wasser darin enthalten, ich glaube jedoch, dafs man mit demselben Rechte die Verbindung als wasserfrei ansehen darf, wenigstens weichen die Resultate meiner Analysen bei dieser Annahme unbedeutend von der Theorie ab. Die Verbindung ist dann ein vollkommenes Analogon von dem wasserfreien rothen Blutlaugensalze.

0,5015 Grm. gaben 0,1535 Grm. Co + Fe und 0,11 Grm. Fe_2O_3 und 0,07666 Grm. Co.

0,350 Grm. gaben 0,1575 Grm. HO.

Die Formel $6\,H_3N\,.\,Co_2Cy_3 + Fe_2Cy_3$ verlangt :

	berechnet		gefunden	
H	4,82		—	5,0
Co	15,82	30,83	15,28	30,6 —
Fe	15,01		15,35	—

Das Ferridcyanluteokobalt, welches am leichtesten durch Umsetzung des Luteokobaltchlorids mit rothem Blutlaugensalze zu erhalten ist, krystallisirt in gelben monoklinometrischen Kry-

*) Die Formel $6\,H_3N\,.\,Co_2Cl_3 + 3\,SnCl + 8\,HO$ verlangt 28,09 pC. Sn; gefunden wurden 28,29 pC. Bei 100° verliert die Verbindung 4,67 pC. HO; nach der Formel würde dieſs 3 Aeq. ausmachen = 4,4 pC.; es müſste also bei 100° eine Verbindung $6\,H_3N\,.\,Co_2Cl_3 + 3\,SnCl + 5\,HO$ resultiren. — Die Bestimmung geschah nach der Methode von Löwenthal (Journ. f. pr. Chem. LVI, 366).

stallen. In Wasser ist es unlöslich, auch in der Hitze; man erhält daher auch beim Kochen der Krystalle mit einem Eisenoxydulsalze keine Umsetzung. Dieselbe geschieht bei längerem Kochen nur auf der Oberfläche der Krystalle, indem sich dieselben mit einer Schicht von Turnbull's-Blau bedecken und dadurch glänzend blaugrün erscheinen.

Chromidcyanluteokobalt. — Da das Luteokobalt mit Ferridcyan sowohl, als auch mit Kobaltidcyan Verbindungen eingeht, so war *a priori* zu schliefsen, dafs sich diese wie ein Metall verhaltende Verbindung auch mit Chromidcyan vereinigen werde. Ich habe durch Fällung einer Luteokobaltchloridlösung mit Chromidcyankalium schöne goldglänzende, nadelförmige Krystalle erhalten, die wie die analogen Cyaneisen- und -Kobaltverbindungen dem monoklinen Krystallsysteme angehören. Aus verdünnteren Lösungen krystallisirt die Verbindung in gröfseren Krystallen von der Farbe des Luteokobaltchlorids.

0,387 Grm. gaben 0,084 Grm. Co_3O_4 und 0,078 Grm. Cr_2O_3.

Aus diesen Versuchen berechnet sich die Formel :

$$6\,H_3N.Co_2Cy_3 + Cr_2Cy_3,$$

welche verlangt :

	berechnet	gefunden
Co	15,97	15,94
Cr	14,20	13,83.

Chromsaures Luteokobaltoxyd. — Versetzt man die Lösung eines Luteokobaltsalzes mit Kaliumchromatlösung, so erhält man nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag von chromsaurem Luteokobaltoxyd. Häufig beobachtete ich auch die Entstehung langer nadelförmiger Krystalle. Wenn man eine Chloridlösung des Luteokobalts anwendet, so erhält man immer chlorhaltige Krystalle, da das Luteokobaltchlorid grofse Neigung besitzt, sich nicht allein mit allen Haloïd-, sondern auch mit Amphidsalzen zu Doppel-

salzen zu vereinigen. Das reine chromsaure Luteokobaltoxyd kann daher nur aus dem salpetersauren Salze, wie auch schon Gibbs und Genth angeführt haben, dargestellt werden. Diese Chemiker sprachen schon die Vermuthung aus, dafs dem Luteokobaltchromat die Formel $6\,H_3N\,.\,Co_2O_3$, $3\,CrO_3 + 5\,HO$ zukomme, weil es dieselbe Krystallform wie das Sulphat besitzt, nämlich im trimetrischen Systeme krystallisirt. Die von mir ausgeführte Analyse bestätigte diefs.

0,298 Grm. gaben 0,1348 Grm. $Co + Cr_2O_3$; ferner 0,088 Grm. Cr_2O_3 und 0,124 Grm. $CoSO_4$.

Die Formel $6\,H_3N\,.\,Co_2O_3$, $3\,CrO_3 + 5\,HO$ verlangt :

	Theorie			Versuche	
N	6	84	22,06	—	—
H	23	23	6,04	—	—
Co	2	59	15,49	15,80	15,7
Cr	3	78,72	20,68	20,26	—
O	17	136	35,73	—	—
		380,72	100,00.		

Chromsaures Luteokobaltoxyd und Luteokobaltchlorid. — Versetzt man eine mäfsig verdünnte Luteokobaltchloridlösung mit einer eben solchen von Kaliumchromat, so erhält man nach einigen Tagen Krystalle, die anscheinend dem trimetrischen oder rhombischen Systeme angehören. Dieselben wurden in wenig heifsem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Die Krystalle der zweiten Krystallisation zeigten sich ebenfalls noch chlorhaltig. Ich unterwarf sie daher einer Analyse, um zu ergründen, ob der Chlorgehalt einem einfachen Verhältnisse entspräche.

0,3775 Grm. gaben 0,146 Grm. $Co + Cr_2O_3$ und 0,08 Grm. Cr_2O_3 und 0,066 Grm. Co = 17,5 pC. Co.

0,515 Grm. gaben 0,118 Grm. Co_3O_4 + 0,2175 Grm. AgCl = 10,44 pC. Cl.

Diefs zeigte, dafs der Verbindung die Formel :

$$2\,(6\,H_3N\,.\,Co_2O_3,\ 3\,CrO_3) + 10\,HO + 6\,H_3N\,.\,Co_2Cl_3$$

zukommt :

		Theorie		Versuche	
N	18	252	24,49	—	—
H	64	64	6,22	—	—
Co	6	177	17,21	17,50	16,83
Cr	6	157,44	15,30	14,55	—
O	34	272	26,44	—	—
Cl	3	106,38	10,34	—	10,44
		1028,82	100,00.		

Schiff (a. a. O.) beschreibt ein Chlorosulfat des Luteokobalts von der Formel : $\left.\begin{matrix}N_3(CoAm_3H_6)\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2 + {}^1/_2\,H_2O$ und giebt Cl

für das Chlorochromat, dessen Existenz er nach den Beobachtungen von Gibbs und Genth vermuthet, die Formel : $\left.\begin{matrix}N_3(CoAm_3H_6)\\CrO_2\end{matrix}\right\}O_2$. Das erhaltene krystallisirte Chlorochromat Cl

würde dieser Anschauung zufolge die Formel :

$$\left.\begin{matrix}N_3(CoAm_3H_6)\\CrO_2\end{matrix}\right\}O_2 + 1^2/_3\,H_2O$$
Cl

besitzen. Seiner Bildungsweise nach ist das Chlorochromat jedoch nur eine Doppelverbindung von Luteokobaltchromat und Luteokobaltchlorid; für diese Ansicht spricht auch der Wassergehalt. Das chromsaure Luteokobaltoxychlorid wird beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt, unter Abscheidung von Salmiak, Wasser, Chromoxyd und Kobaltoxyduloxyd.

Phosphorsaures Luteokobaltoxyd. — Die Natronsalze der dreibasischen Phosphorsäure verhalten sich sehr verschieden zu einer Luteokobaltsalzlösung.

a) *Dreibasisch-phosphorsaures Natron.* — Setzt man eine concentrirte Lösung des dreibasisch-phosphorsauren Natrons : $3\,NaO.PO_5$ zu Luteokobaltchloridlösung, so erzeugen sich von den Gefäfswänden ausgehend fast augenblicklich lange Krystalle, und bald ist die ganze Flüssigkeit zu einer breiartigen Krystallmasse erstarrt. In kaltem Wasser ist die

Verbindung schwer löslich; auf ein Filter gebracht trocknet es sehr leicht, dann eine gelbe, atlasglänzende Masse darstellend vom Character des Fluortitankaliums. Nach der Analyse besitzt es die Formel :

$$6\,H_3N\,.\,Co_2O_3PO_5 + 8\,HO.$$

0,29 Grm. gaben bei 100° 0,062 Grm. HO = 21,4 pC. und hinterliefsen beim Glühen 0,13 Grm. Rückstand = 44,82 pC.

0,257 Grm. gaben bei 100° 0,057 Grm. HO = 22,1 pC. und beim Glühen 0,116 Grm. Rückstand = 45,13 pC.

Da diese gefundenen Werthe mit der nach der Theorie berechneten Menge fast ganz stimmen, so wurde eine weitere Analyse für überflüssig erachtet; die Formel verlangt :

	berechnet			gefunden	
H_3N	6	102	31,10	—	—
$2\,CoO\,.\,PO_5$	1	146	44,51	44,82	45,13
O	1	8	2,44	—	—
HO	8	72	21,95	21,40	22,10
		328	100,00.		

Die Bildung des Luteokobaltphosphates geht durch einfache Wechselzersetzung vor sich :

$$3\,NaO\,.\,PO_5 + 6\,H_3N\,.\,Co_2Cl_3 = 6\,H_3N\,.\,Co_2O_3\,.\,PO_5 + 3\,NaCl.$$

In seinem Wassergehalte entspricht es dem Phosphorsalz : $HO\,.\,AmO\,.\,NaO\,.\,PO_5 + 8$ aq. Wasserfrei besitzt es eine blafsgelbe Farbe. Beim Glühen entweicht Sauerstoff und Ammoniakgas, während hellblaues pyrophosphorsaures Kobaltoxydul zurückbleibt.

Verdünnte Säuren, besonders Salzsäure, lösen es leicht auf; in Ammoniaksalzen ist die Verbindung unlöslich. Durch concentrirte Kalilauge wird sie in der Hitze zersetzt in freies Ammoniak und in sich abscheidendes schwarzes Kobaltoxyd.

b) *Das gewöhnliche phosphorsaure Natron*: $HO\,.\,2\,NaO\,.\,PO_5$ bringt in Luteokobaltsalzlösungen anfangs keinen Niederschlag hervor; nach einiger Zeit lagern sich jedoch orangegelbe,

federförmige kleine Krystalle ab, die in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich sind. Ihre Lösung reagirt alkalisch.

0,357 Grm. gaben bei 100° 0,032 Grm. Wasser.

0,357 Grm. gaben geglüht 0,1885 Grm. Rückstand.

0,463 Grm. gaben bei 100° 0,041 Grm. Wasser.

0,463 Grm. gaben geglüht 0,2445 Grm. Rückstand und 0,114 Grm. Co_3O_4 = 18,1 pC. Co.

Wegen Mangel an Material konnten leider keine weiteren Bestimmungen ausgeführt werden. Mit grofser Wahrscheinlichkeit läfst sich aus den erlangten Resultaten folgende Formel für das Salz annehmen: $3(6H_3N.Co_2O_3)+4PO_5+14HO$. Hierbei mufs angenommen werden, dafs bei 100° nur 9 Aeq. Wasser austreten und dafs die anderen 5 Aeq. Wasser mit zur Constitution gehören. Die Formel verlangt:

	berechnet			gefunden	
H_3N	18	306	31,71	—	—
$6\,CoO.4PO_5$	1	509	52,74	52,8	52,8
HO	5	45	4,66	—	—
aq.	9	81	8,40	8,96	8,85
O	3	24	2,49	—	—
		965	100,00.		

Der Rückstand beim Glühen als $6\,CoO.4PO_5$ betrachtet, enthält 44,2 pC. CoO und 55,8 pC. PO_5. Bei der Analyse desselben wurden gefunden: 43,58 pC. CoO und aus der Differenz 56,42 pC. PO_5. In dem Luteokobaltphosphate sind der Berechnung nach 18,34 pC. Co; gefunden wurden 18,1 pC. Co.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs das durch Glühen resultirende Kobaltphosphat die Formel:

$$6\,CoO.4PO_5 = 3\,CoO.PO_5 + 3\,(CoO.PO_5)$$

besitzt. Diese Verbindung entspricht dem von Fleitmann und Henneberg*) erhaltenen $6\,NaO.4PO_5$. Es mag dieselbe

*) Diese Annalen LXV, 304.

daher zur Bestätigung der Existenz des von Fleitmann und Henneberg aufgestellten intermediären Gliedes $6MO.4PO_5$ dienen in der Reihe

$$6MO.2PO_5 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 6MO.6PO_5.$$

Eine andere Verbindung, die dem folgenden Gliede $6MO.5PO_5$ entspricht, werden wir später kennen lernen.

Die Entstehung des Luteokobaltphosphates aus Luteokobaltchlorid und dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$3(6H_3N.Co_2Cl_3) + 5(HO.2NaO.PO_5)$$
$$= [3(6H_3N.Co_2O_3) + 5HO + 4PO_5] + 9NaCl + NaO.PO_5.$$

Das basische phosphorsäure Luteokobaltoxyd kann betrachtet werden als eine Verbindung von zwei basischen phosphorsauren Luteokobaltsalzen :

$$3(6H_3N.Co_2O_3) + 5HO + 4PO_5$$
$$= 2(6H_3N.Co_2O_3.2HO.PO_5) + 6H_3N.Co_2O_3.HO.2PO_5.$$

Bemerkenswerth ist hierbei, dafs die Phosphorsäure in dieser Verbindung in der That als einbasische Säure vorzukommen scheint, denn die durch Kochen des Phosphates mit Kalilauge erhaltene Flüssigkeit gab bei der Behandlung mit Chlormagnesium-Ammonium keinen krystallinischen, sondern einen flockigen Niederschlag. Das durch Glühen erhaltene $6CoO.4PO_5$ besitzt eine violette Farbe.

Als ich die Mutterlauge des vorhin beschriebenen Phosphates an der Luft verdunsten liefs, bildeten sich schöne goldglänzende, sechsseitige Blättchen, die bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit sich wieder auflösten. Nach einigen Tagen hatten sich dann schöne braungelbe Krystalle abgesetzt, deren Menge zu einer quantitativen Untersuchung leider nicht ausreichte. Ich beschränke mich daher einstweilen auf die Mittheilung einiger qualitativen Proben.

Die Verbindung wird beim Erhitzen zersetzt; es entweicht neben viel Wasser Salmiak und eine dunkelblaue Masse bleibt

zurück, die aus Phosphorsäure und Kobaltoxydul besteht. Das Salz ist in kaltem wie in heifsem Wasser leicht löslich.

Da die Krystalle gut ausgebildet waren und glänzende Flächen zeigten, so konnten sie gemessen werden *). Hiernach gehören sie dem orthorhombischen Systeme an.

Es wurden folgende Flächen beobachtet :

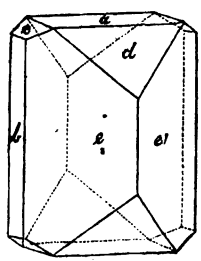
$a = 001$; $b = 100$; $c = 102$; $d = 011$; $e = 110$ (nach Miller).

$0P$; $\infty\breve{P}\infty$; $^1/_2\breve{P}\infty$; $\bar{P}\infty$; ∞P (nach Naumann).

Parameterverhältnifs der angenommenen Grundform [111] = P;

$$0X : 0Y : 0Z = 0{,}94932 : 0{,}94524 : 1.$$

	berechnet		gemessen
ab	$= 90^0$	ac	$= 46^0\,37'$
ae	$= 90^0$	ad	$= 64^0\,36',5$
bc	$= 43^0\,23'$	ee'	$= 90^0\,12'$
be	$= 45^0\,74'$		
ee'	$= 90^0\,14',8.$		



Da diese Verbindung nach der qualitativen Untersuchung eine Doppelverbindung von Luteokobaltchlorid mit einem Luteokobaltphosphate ist, so entspricht sie vielleicht in ihrer Zusammensetzung dem früher beschriebenen chromsauren Luteokobaltoxychlorid und besitzt dann die Zusammensetzung :

$$2\,(6\,H_3N.Co_2O_3,\ 3PO_5) + 6\,H_3N.Co_2Cl_3 + x\,aq.?$$

c) *Pyrophosphorsaures Natron.* — Setzt man zu einer Lösung von Luteokobaltchlorid eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, so erhält man augenblicklich einen dicken Niederschlag von dünnen, leichten, zarten Krystallblättchen, die eine röthlichgelbe Farbe besitzen. Dieses phosphorsaure Luteokobaltoxyd ist in kaltem wie in heifsem Wasser unlös-

*) Ich verdanke die Messung dieser Krystalle der Güte meines Freundes, des Hrn. J. Strüver, stud. philos.

lich, es kann daher durch längeres Auswaschen mit kochendem Wasser von seinem anhängenden Natrongehalt vollkommen befreit werden.

0,2444 Grm. gaben bei 100° 0,0689 Grm. = 28,19 pC. Wasser und hinterliefsen beim Glühen 0,1085 Grm. Rückstand. Dieser gab 0,0453 Grm. Co_3O_4 und 0,089 $CoSO_4$; ferner 0,1095 Grm. PO_5, 2 MgO = 28,65 pC. PO_5 = 12,5 pC. P.

0,2255 Grm. gaben bei 100° 0,064 Grm. Wasser und beim Glühen 0,1015 Grm. Rückstand.

0,253 Grm. gaben 0,174 Grm. Wasser = 7,2 pC. H.

Aus diesen Versuchen berechnet sich die Formel :

$$3\,(6\,H_3N\,.\,Co_2O_3) + 5\,PO_5 + 40\,HO,$$

welche verlangt :

	Theorie			Versuche	
N	18	252	19,84	(18,83)	
H	94	94	7,40	7,20	
Co	6	177	13,93	13,85	
O	74	592	46,62	47,62	
P	5	155	12,21	12,50	
		1270	100,00	100,00	

und nach den anderen Versuchen :

H_3N	18	306	24,09	(25,58)	(24,75)
$6\,CoO, 5\,PO_5$	1	580	45,67	44,40	45,01
HO	40	360	28,34	28,19	28,38
O	3	24	1,90	1,83	1,86
		1270	100,00	100,00	100,00.

Dieses phosphorsaure Luteokobaltoxyd kann betrachtet werden als ein Doppelsalz, bestehend aus :

$$2\,(6\,H_3N\,.\,Co_2O_3\,.\,P'''O_5 + 8\,HO) + 6\,H_3N\,.\,Co_2O_3,\,3\,P'O_5 + 24\,HO.$$

Wendet man sehr verdünnte Lösungen von pyrophosphorsaurem Natron an, so entstehen durch Zusatz von Luteokobaltchlorid noch Flitterchen dieser Verbindung, welche in der Flüssigkeit fast farblos erscheinen; nach einiger Zeit setzen sie sich zu Boden und bilden dann den characteristischen röthlichgelben Niederschlag.

Da Luteokobaltchlorid in der verdünnten Lösung eines jeden anderen phosphorsauren Natrons sogleich keinen Niederschlag hervorbringt, so glaube ich das Luteokobaltchlorid ganz besonders als ein feines Reagens auf Pyrophosphorsäure empfehlen zu können. Bei seiner Anwendung ist zu berücksichtigen, dafs das Luteokobaltoxyphosphat in Säuren leicht löslich ist, ebenso in Salmiak und den Ammoniaksalzen überhaupt. In Ammoniak selbst, sowie in verdünnter Natronlauge ist es unlöslich; es bildet darin glänzende Wolken, welche besonders beim Schütteln schön hervortreten. Beim Erhitzen mit Natron- oder Kalilauge wird es zersetzt in Kobaltsesquioxydhydrat, Ammoniak und in ein phosphorsaures Natron, welches mit Silbernitrat einen weifsen Niederschlag giebt.

Das bei 100° getrocknete, wasserfreie Luteokobaltphosphat besitzt eine fleischrothe Farbe und verwandelt sich beim Glühen in $6\,CoO.5\,PO_5$ (vgl. S. 188). Letzteres Salz besitzt eine smalteblaue Farbe und wird durch concentrirte Schwefelsäure rosenfarben. Mit Natronlauge behandelt geht die Farbe ins Rothe über, nach Abgiefsen der Natronlauge wird der Rückstand gröfstentheils von verdünnter Salzsäure gelöst. Das ungelöste Pulver besitzt eine schöne Rosafarbe und ist möglicherweise die von Maddrell beschriebene Modification von metaphosphorsaurem Kobaltoxydul. Die Umsetzung des Luteokobaltchlorids mit pyrophosphorsaurem Natron kann man als nach folgender Gleichung vor sich gehend betrachten:

$$3(6\,H_3N.Co_2Cl_3)+5(2\,NaO.PO_5)=[3(6\,H_3N.Co_2O_3)+5\,PO_5]+9\,NaCl+NaO$$

und in der That reagirt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit alkalisch, auch wenn ein Ueberschufs von Luteokobaltchlorid angewandt worden.

Die Zersetzung des wasserfreien Luteokobaltphosphates bei Glühhitze wird durch folgendes Schema ausgedrückt:

$$3(6\,H_3N.Co_2O_3)+5\,PO_5=6\,CoO.5\,PO_5+18\,H_3N+3\,O.$$

Bringt man zu einer Lösung von metaphosphorsaurem Natron Luteokobaltchlorid, so erhält man nach einigen Stunden kleine braungelbe Krystalle, die ich später noch zu untersuchen gedenke; sie sind vielleicht das neutrale phosphorsaure Salz des Luteokobaltoxydes und besitzen dann die Formel :

$$6\,H_3N.Co_2O_3,\,3\,PO_5 + 24\,HO.$$

Einwirkung von Natriumamalgam auf die Chloride von „Purpureo-" und „Luteokobalt", sowie auf das Nitrat von „Xanthokobalt".

Da wie bekannt das Natriumamalgam die Eigenschaft besitzt, mit den Ammoniaksalzen und vorzüglich mit Salmiak eine schaumartige Masse zu bilden, das s. g. Ammoniumamalgam, so war es interessant genug, zu untersuchen, wie sich dieses Amalgam gegen die Kobaltaminsalze verhalten werde. Es wurden folgende Versuche angestellt :

1) Wasserfreies Roseokobaltchlorid wurde in Wasser gelöst und mit Natriumamalgam zusammengebracht; es entwickelte sich Wasserstoff und Quecksilber lagerte sich ab; die Flüssigkeit wurde farblos.
2) Luteokobaltchlorid in concentrirter Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht zeigte dasselbe Verhalten.
3) Xanthokobaltnitrat wurde in Wasser bis zur Sättigung gelöst und Natriumamalgam hinzugefügt; es entstand nach einiger Zeit eine farblose Lösung; aufserdem entwickelte sich Ammoniak.

Wurden diese Verbindungen im festen Zustande mit Natriumamalgam zusammengebracht, so entstand weiter keine bemerkenswerthe Erscheinung. — Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs das Ammoniak in diesen Verbindungen nicht als Ammonium oder dessen Oxyd fungirt, dafs, so scheint es wenigstens, keine Vertretung des Wasserstoffs durch Kobalt stattfindet, denn sonst hätte sich entweder Ammoniumamalgam

oder ein Kobaltammoniumamalgam oder endlich ein „Azodikobalticoniumamalgam“ abscheiden müssen; das Natriumamalgam übt nur eine reducirende Wirkung auf die Verbindungen aus.

Was nun die Constitution der s. g. Kobaltaminbasen betrifft, so sind wir noch nicht im Klaren darüber. Die verschiedenartigen aufgestellten Formeln *) lassen wohl manche Bildungs- und Zersetzungsweisen mehr oder weniger klar hervortreten, sie verdecken aber auch wieder viele andere Beziehungen. Weltzien hat auf sinnreiche Weise Formeln für diese Verbindungen construirt, die jedoch leider auf reiner Hypothese beruhen. Schiff sagt, und wohl mit Recht, dafs Weltzien's Auffassungsweise künftig einmal ein schätzbares Anordnungsmittel darbieten, vorerst aber auch auf grofse Abwege führen könne. — Wir sind in unserer Wissenschaft noch nicht so weit gekommen, dafs wir Gesetze voraus bestimmen könnten, dafs wir, ohne das Verhalten der Körper zu kennen, Constitutionsformeln nur aus Analogie aufzustellen berechtigt wären. Aber auch die Substitution des Wasserstoffs durch Ammonium, wie sie auch von Schiff für die Kobaltaminverbindungen ange-

*) Vgl. Weltzien diese Annalen XCVII, 19; daselbst CXXI, 247; ferner „Systematische Zusammenstellung der organischen Verbindungen“ von C. Weltzien, Braunschweig 1860, S. XXI ff. Claus diese Annalen XCVIII, 317; Bulletin de St. Pétersb. Classe phys.-math. T. XIII, 97 bis 104; „Beiträge zur Chemie der Platinmetalle“, Dorpat 1854. Gibbs und Genth in den „Smithsonian contributions to knowledge“ 1856; auch: „Researches on the Ammonia-Cobalt Bases, by Wolcott Gibbs and Frederick Aug. Genth, New-York, G. P. Putnam & Comp. 1856, p. 59 ff. Schiff diese Annalen CXXI, 124; CXXIII, 1; Gentele Journ. f. pract. Chem. LXIX, 146; O. Hesse diese Annalen CXXII, 224; C. Boedecker daselbst CXXIII, 56 bis 61; Claudet Compt. rend. XXXII, 509 u. 808; Rogojsky Compt. rend. XXXIV, 186.

wandt wird, scheint mir nicht statthaft. Unsere Kenntnisse über das Ammonium sind, seit Ampère und Berzelius dasselbe in Verbindungen als existirend betrachtet haben und ferner auch eine Verbindung von Quecksilber mit dem Ammonium von Berzelius und von Seebeck, das s. g. Ammoniumamalgam, dargestellt worden ist, durch keine Experimente weiter bestätigt worden; nur die angenommene Analogie mit anderen Verbindungen wurde als Beweis für die Existenz des Ammoniums aufgeführt. Schiff *) sagt: „warum sollten wir denn dem Ammonium die Substitutionsfähigkeit in den ammoniakalischen Basen absprechen, da wir diefs doch bei den anderen Radicalen nicht thun? Betrachten wir denn das Kaliumamid und das Stickstoffkalium nicht analog dem Ammoniak $N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$ .. als .. $N\begin{cases}K\\H\\H\end{cases}$ .. und als .. $N\begin{cases}K\\K\\K\end{cases}$?“ u.s.w.

Solche Verbindungen existiren wohl, aber es ist noch nicht der Beweis geliefert worden, dafs man H_4N in $\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\Big\}N$ zu $\begin{matrix}H_4N\\H\\H\end{matrix}\Big\}N$ und zu $\begin{matrix}H_4N\\H_4N\\H_4N\end{matrix}\Big\}N$ einzuführen vermag; man müfste dann wieder das Ammoniak als Ammoniumamid (Gentele) betrachten und ferner polymere Ammoniake, wie z. B. Ammoniumstickstoff $\begin{matrix}H_4N\\H_4N\\H_4N\end{matrix}\Big\}N = 4\,H_3N$ annehmen. Claus **) bemerkt mit Recht: „Wie leicht müfste sich nicht nach der Ammoniumtheorie ein Salmiak bilden können, in welchem 2 Aeq. N enthalten sind, wenn Platinchlorür-Ammoniak und Salmiak gleiche Constitution hätten; denn eben so leicht wie aus

*) Diese Annalen CXXIII, 9.

**) Daselbst CXVIII, 323.

$\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}$ + Cl mit H_3N die Verbindung $\left.\begin{matrix}NH_4\\H_2\\Pt\end{matrix}\right\}$ + Cl entstehen kann, müfste sich auch aus $\left.\begin{matrix}H_3\\H\end{matrix}\right\}N$ + Cl mit H_3N die Verbindung $\left.\begin{matrix}NH_4\\N_3\end{matrix}\right\}N$ + Cl bilden können" u. s. w.

Ich theile in Bezug der Kobaltaminverbindungen die Ansicht von Claus, Gibbs und Genth : dafs kein substituirtes Ammonium in diesen Verbindungen anzunehmen ist; vielmehr ist meiner Anschauung zufolge das Ammoniak mit dem Kobalt zu einem dreiatomigen Radicale verbunden. Allgemein können folgende zwei Sätze angenommen werden :

1) Die Kobaltaminbasen enthalten als Radical die Verbindung von ein und mehreren Atomen Ammoniak mit 2 At. Kobalt.
2) Die Basicität dieser Verbindungen richtet sich nach der Atomigkeit des darin enthaltenen Kobalts.

Der Annahme einer Verbindung des Ammoniaks mit Kobalt zu einem metallhaltigen Radicale und der Verbindung dieses mit Sauerstoff zu einer starken Basis steht meiner Ansicht nach nichts entgegen. Wir kennen Verbindungen des Stickstoffkohlenstoffs mit Metallen, worin dieses Nitret die Rolle einer Säure spielt und die Verbindung beider einem stärkeren Metalle gegenüber wieder die Rolle einer Säure annimmt. Wir finden diese Ansicht schon von Gay-Lussac und von Liebig auf die Verbindungen des Cyaneisens mit den übrigen Metallen angewandt und sie ist es, welche die meisten Wechselzersetzungen und Bildungsweisen dieser Verbindungen in ein helles Licht stellt, wenn gleich die Existenz metallhaltiger Cyanradicale bis jetzt noch eine Hypothese ist. Sollte diese Ansicht *modificirt* nicht auch auf die Kobaltaminbasen anzuwenden sein? Sollte der Stickstoffwasserstoff, das Ammoniak, das für sich schon eine basische Natur zeigt,

in Verbindung mit einem basenbildenden Metalle, dem Kobalt z. B., nicht als Metallradical fungiren können, eine Verbindung, die mit Sauerstoff starke Basen bildet? Es kommt diese Ansicht unwillkürlich, wenn man das Verhalten dieser Verbindungen betrachtet, und sie ist um so weniger Hypothese, als sie sich, von den gegebenen Thatsachen ausgehend, eine Theorie über die Art der Zusammensetzung dieser Körper bildet.

Bedeutet A = H_3N, so haben wir folgende Reihe von Radicalen und Metallbasen in den Kobaltaminverbindungen :

	I. Radicale	II. Oxyde	III. Oxydhydrate
1)	$Co_2'''A$ Kobalti-monamin (Findet sich in der S. 170 beschriebenen Verbindung.)	$(Co_2'''A)O_3$	$(Co_2'''A)O_3$, 3 HO.
2)	$Co_2'''A_2$ Kobalti-diamin (In Künzel's schwefligs. Biaminkobaltsesquioxyd.)	$(Co_2'''A_2)O_3$	$(Co_2'''A_2)O_3$, 3 HO.
3)	$Co_2'''A_3$ Kobalti-triamin (In Künzel's schwefligs. Triaminkobaltsesquioxyd.)	$(Co_2'''A_3)O_3$	$(Co_2'''A_3)O_3$, 3 HO.
4)	$Co_2'''A_4$ Kobalti-tetramin (In Fremy's Fuskobaltiaksalzen.)	$(Co_2'''A_4)O_3$	$(Co_2'''A_4)O_3$, 3 HO.
5)	$Co_2'''A_5$ Kobalti-pentamin (In den Roseokobaltoxydsalzen, wohin auch die „Purpureo"- und „Xantho"-kobaltsalze zu rechnen sind.)	$(Co_2'''A_5)O_3$	$(Co_2'''A_5)O_3$, 3 HO.
6)	$Co_2'''A_6$ Kobalti-hexamin (In den Luteokobaltoxydsalzen.)	$(Co_2'''A_6)O_3$	$(Co_2'''A_6)O_3$, 3 HO.

Aufser dieser Reihe werden aber noch mehrere intermediäre Glieder derselben existiren, und wir kennen bereits durch Künzel ein solches, das s. g. schwefligsaure Pentaminkobaltsesquioxyd :

$$2\,Co_2O_3 + 5\,H_3N + 6\,SO_2 + 9\,HO,$$

welches hiernach eine Verbindung von 2) und 3), also

$\overset{'''}{Co_2}A_2$ und $\overset{'''}{Co_2}A_3$ oder $\overset{'''}{Co_2}A_2O_3, 3\,SO_2 + \overset{'''}{Co_2}A_3O_3, 3\,SO_2 + 9\,HO$

ist. Es können daher noch neun Zwischenglieder dieser obigen Reihe existiren und wir haben daher als zweite Reihe die Verbindungen von 1 und 3; 2 und 3; 2 und 4; 3 und 4; 3 und 5; 4 und 5; 4 und 6; 5 und 6 oder folgende acht Radicale:

$\overset{'''}{Co_4}A_4$	Kobalti-mona-triamin.	$\overset{'''}{Co_4}A_8$	Kobalti-tria-pentamin.
$\overset{'''}{Co_4}A_5$	Kobalti-dia-triamin.	$\overset{'''}{Co_4}A_9$	Kobalti-tetra-pentamin.
$\overset{'''}{Co_4}A_6$	Kobalti-dia-tetramin.	$\overset{'''}{Co_4}A_{10}$	Kobalti-tetra-hexamin.
$\overset{'''}{Co_4}A_7$	Kobalti-tria-tetramin.	$\overset{'''}{Co_4}A_{11}$	Kobalti-penta-hexamin.

Diese Untersuchungen habe ich im academischen Laboratorium zu Göttingen ausgeführt und ich sage Herrn Prof. Dr. A. Geuther für die mir freundlichst ertheilten Rathschläge hiermit meinen wärmsten Dank.

Laboratorium zu Göttingen, den 10. October 1862.

Ueber einige Hydrate des Kobaltsesquioxydes;

von *Demselben.*

Durch Winkelblech *) und Hefs **) sind zwei Kobaltoxydhydrate bekannt geworden, denen die Zusammen-

---

*) Diese Annalen XIII, 253 ff.

**) Pogg. Ann. XXVI, 545; Berzelius' Jahresber. f. 1834, S. 120;

setzung Co_2O_3, 3 HO und Co_2O_3, 2 HO zukommt. Da die Bildung dieser Hydrate nicht genauer beschrieben worden ist, so suchte ich zu ermitteln, unter welchen Umständen das eine und das andere dieser Hydrate gebildet wird und in wiefern der von Hefs aufgestellte Satz begründet ist, dafs dem Kobaltoxydhydrat mit 3 Atomen Wasser durch die Schwefelsäure noch ein Atom entzogen werden kann.

Das Kobaltoxydhydrat stellte ich aus einer Kobaltnitratlösung dar, indem ich diese mit kohlensaurem Natron fällte und längere Zeit Chlorgas einleitete. Das Kobaltoxyd scheidet sich hierbei als ein tief schwarzer Niederschlag ab, der gewöhnlich noch etwas chlorhaltig ist. Zur Entfernung des Chlors habe ich den von Winkelblech schon angegebenen Weg befolgt, wonach das feuchte Hydrat mit Natronlauge einige Zeit gekocht wird. Das Sesquioxydhydrat wurde darauf längere Zeit mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser keine alkalische Reaction mehr zeigte, und dann an der Luft getrocknet. Das so erhaltene Kobaltsesquioxydhydrat ist von schwarzer Farbe, ziemlich hart und besitzt muscheligen Bruch. Beim Zerreiben giebt es ein braunes Pulver. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

1) 0,349 Grm. gaben 0,215 Grm. Co_3O_4 = 45,26 pC. Co.
2) 0,3885 Grm. gaben bei 100° getrocknet 0,0775 Grm. HO = 19,95 pC.

   0,3885 Grm. gaben 0,242 Co_3O_4 = 45,75 pC. Co.

---

diese Annalen VIII, 179. In Gmelin's Handbuch fünfte Aufl. Bd. III, 297 wird bemerkt, dafs Winkelblech und Hefs das Oxydhydrat über Schwefelsäure getrocknet hätten; es beruht diese Angabe offenbar auf einem Irrthum, indem Winkelblech nicht angiebt, wie er sein Hydrat getrocknet, und Hefs ausdrücklich bemerkt, dafs er sein Oxyd bei einer Temperatur getrocknet, die + 80° nicht ganz erreichte. (In den Annalen findet sich durch einen Druckfehler die Zahl 30 statt 80.)

Aus diesen Versuchen berechnet sich für das lufttrockene Oxydhydrat die Formel Co_2O_3, 5 HO, welche verlangt :

		berechnet		gefunden		im Mittel
Co	2	59	46,09	45,26	45,75	45,50
O	3	24	18,75	18,41	18,61	18,52
HO	5	45	35,16	36,33	35,64	35,98
		128	100,00		100,00	100,00.

Bei 100° längere Zeit getrocknet verliert das lufttrockene Oxydhydrat 3 Aeq. Wasser und verwandelt sich in das von Hefs beschriebene Co_2O_3, 2 HO.

0,311 Grm. des bei 100° getrockneten Hydrates gaben beim Glühen 0,242 Grm. Co_3O_4 = 57,15 pC. Co = 80,4 pC. Co_2O_3.

		berechnet			gefunden		
					bei 100° getrocknet		bei 80° getrocknet (Hefs)
Co	2	59	58,41	82,18	57,15	80,4	81,7
O	3	24	23,77		23,25		
HO	2	18	17,82		19,60		18,3
		101	100,00		100,00		100,0.

Das von Winkelblech beschriebene Kobaltsesquioxydhydrat entsprach der Formel Co_2O_3, 3 HO; Winkelblech giebt aber nicht an, ob er dasselbe lufttrocken oder über Schwefelsäure getrocknet zur Analyse verwandt hat. Ich fand das 14 Tage über Schwefelsäure getrocknete Hydrat der Formel Co_2O_3, 3 HO entsprechend zusammengesetzt, wie folgende Versuche zeigen :

1) 0,400 Grm. des lufttrockenen Oxydhydrates verloren über Schwefelsäure getrocknet 0,047 Grm. Wasser, was für das lufttrockene Hydrat 11,75 pC. beträgt; berechnet 12,5 pC. für den Austritt von 2 Aeq. Wasser.

2) 0,380 Grm. der über $HOSO_3$ getrockneten Verbindung gaben mittelst H reducirt 0,2035 Grm. = 53,55 pC. Co und

1,874 Grm. Wasser; hiervon die den 3 Aeq. O entsprechende Menge abgezogen (1,874—0,931) = 0,943 = 24,84 pC. HO.

		berechnet			gefunden	
Co	2	59	53,64	75,46	53,55	75,33
O	3	24	21,82		21,78	
HO	3	27	24,54		24,84	
		110	100,00		100,17.	

Um mich zu überzeugen, ob im Schwefelsäure-Trockenbade noch mehr Wasser weggenommen werden könne, habe ich das vorige Oxydhydrat etwa einen Monat über Schwefelsäure stehen lassen. Die Analyse zeigte, dafs noch ein halbes Aequivalent Wasser austritt und dafs das so erhaltene Hydrat die Formel $2\,Co_2O_3$, 5 HO besitzt :

0,432 Grm. ergaben 0,242 Grm. Co = 56,02 pC. Co = 78,8 pC. Co_2O_3 und 1,028 Grm. Wasser; den 0,242 Grm. Co entsprechen 0,07685 Grm. HO; es waren also in der Verbindung 0,95115 Grm. HO = 22,02 pC.

Die Formel $2\,Co_2O_3$, 5 HO verlangt 78,67 pC. Co_2O_3 und 21,33 pC. Wasser, während 78,8 pC. Co_2O_3 und 22,02 pC. HO gefunden wurden.

Laboratorium zu Göttingen, October 1862.

Ueber die chemische Constitution der Mellithsäure, des Paramids, der Paramidsäure und Euchronsäure;

von *Hermann Kolbe.*

Die Mellithsäure wird allgemein als zweibasische Säure: $2\,HO.C_8O_6$ und das Paramid als das Imid dieser Säure: $(C_8O_4)''_{H}\}N$ angesehen. Welche die näheren Bestandtheile der Euchronsäure und der von Schwarz beschriebenen Paramidsäure sind und welcher Körperklasse dieselben zugehören, ist noch gänzlich unbekannt; es liegt bis jetzt nicht einmal ein Versuch vor, sie in einfache rationelle Beziehung zur Mellithsäure und zum Paramid zu stellen.

Durch die Bearbeitung dieses Gegenstandes für mein Lehrbuch wurde ich veranlafst, das vorhandene Material *) mit besonderer Rücksicht auf die Frage nach der chemischen Constitution jener Verbindungen gründlich zu studiren. Ich bin dabei zu folgenden Resultaten gekommen.

Die Mellithsäure enthält das zweiatomige Radical: C_8O_4, mit zwei, muthmafslich durch Chlor und andere Elemente ersetzbaren Sauerstoffatomen verbunden, welche ihre Dibasicität bewirken. Jenes Radical ist vermuthlich, wie das der Oxalsäure $\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]$, ein Doppelradical, nämlich: $\left[\begin{matrix}C_4O_2\\C_4O_2\end{matrix}\right]$, wie man sieht, von noch einmal so grofsem Kohlenstoffgehalt, wie jenes.

*) Wöhler, diese Annalen XXXVII, 263 ff.; Schwarz, daselbst LXVI, 46 ff.

Das Paramid ist das eigentliche Amid der Mellithsäure, und steht zu dieser in gleicher Beziehung, wie das Oxamid zur Oxalsäure :

$2\,HO.[C_4O_4]O_2$	$2\,HO.[C_8O_4]O_2$
Oxalsäure	Mellithsäure.
$\left.\begin{matrix}(C_4O_4)''\\(C_4O_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}(C_8O_4)\\(C_8O_4)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$
Oxamid	Paramid.

Die der Oxaminsäure : $HO.[C_4O_4],(H_2N)O$ entsprechende Mellithaminsäure : $HO.[C_8O_4],(H_2N)O$ bleibt noch aufzufinden.

Beim Erhitzen mit Wasser verwandelt sich das Paramid bekanntlich in saures mellithsaures Ammoniak, gerade so wie das Oxamid saures oxalsaures Ammoniak liefert :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4O_4)''\\(C_4O_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Oxamid}} + 8\,HO = \underbrace{2\left(\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right|.[C_4O_4]O_2)}_{\text{saures oxalsaures Ammoniak.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_8O_4)''\\(C_8O_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Paramid}} + 8\,HO = \underbrace{2\left(\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right|.[C_8O_4]O_2)}_{\text{saures mellithsaures Ammoniak.}}$$

Wird Paramid in sehr verdünntes Ammoniak auf einmal eingetragen und die abfiltrirte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht nach Wöhler ein sehr voluminöser, schleimiger Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen gelbliche Stücke bildet und bei 150° C. rein gelb ist. Diese Silberverbindung ist vor dem Erhitzen auf 150° C. vermuthlich ein Paramid, in welchem an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff zwei Atome Argentammon $(H_3Ag)N$ eingetreten sind. Beim Erhitzen auf 150° C. verliert dieselbe unter Gelbwerden wahrscheinlich ein Atom Ammoniak, und verwandelt sich in die von Wöhler analysirte Substanz, in welcher derselbe 51,22 pC. Silber, 22,7 pC.

Kohlenstoff und 0,8 pC. Wasserstoff gefunden hat *). Sie ist Argentammon-Argento-Paramid : $\begin{matrix}(C_8O_4)_2''\\(H_3Ag)N\\Ag\end{matrix}\Big\rangle N_2$, auf dessen Zusammensetzung die von Wöhler gefundenen Zahlen genau passen :

	berechnet		gefunden Wöhler
C_{16}	96	22,8	22,7
H_3	3	0,7	0,8
Ag_2	216	51,3	51,2
N_3	42	10,0	—
O_8	64	15,2	—
	421	100,0.	

Wöhler giebt ferner an, dafs diese Substanz beim Erhitzen auf 200° C. Ammoniak ausgiebt und braun wird; er fand in diesem braunen Rückstand 52,7 pC. Silber. Wahrscheinlich ist dieses Product Diargento-Paramid : $\begin{matrix}(C_8O_4)_2''\\Ag_2\end{matrix}\Big\rangle N_2$, welche Verbindung 53,4 pC. Silber enthält. Das von Wöhler untersuchte Product, welches 0,7 pC. Silber weniger gab, hat muthmafslich noch etwas unverändertes Argentammon enthalten, womit auch die Angabe übereinstimmt, dafs dasselbe beim Glühen Cyanammonium ausgegeben habe.

Die Umwandlung des Paramid in Euchronsäure geschieht durch einen ähnlichen Procefs, wie seine Umwandlung in Mellithsäure, nämlich ebenfalls durch Aufnahme der Elemente von Wasser. Es vereinigen sich hier 3 Atome Paramid mit 8 Atomen Wasser zu 2 Atomen saurem euchronsaurem Ammoniak. — Man hat nämlich die Euchronsäure : $C_{24}H_4N_2O_{16}$ als zweibasisches Dioxydhydrat eines Diammoniums aufzu-

*) In der Originalabhandlung Wöhler's sind irrthümlich 51,22 pC. Kohlenstoff (statt 22,7 pC.) und 1,81 pC. Wasserstoff (statt 0,8 pC.) aus den Daten der Analyse berechnet.

fassen, welches von den acht Atomen Wasserstoff sechs Atome durch drei Atome des zweiatomigen Radicals : C_8H_4 der Mellithsäure substituirt enthält, wie die Formel :

$$\left.\begin{matrix}(C_8O_4)_3''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,\ O_2 . 2\,HO$$

ausspricht.

Bei dieser Auffassung wird die Umwandlung des Paramids in Euchronsäure und Ammoniak durch folgende Gleichung leicht interpretirt :

$$3\left[\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_8O_4)_2''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Paramid}}\right] + 8\,HO = 2\left[\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_8O_4)_3''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2, O_2 \cdot \left\{\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right.}_{\text{saures euchronsaures Ammoniak}}\right]$$

Von den bekannten euchronsauren Salzen hat das Bleisalz die Zusammensetzung : $2\,PbO \cdot \left.\begin{matrix}(C_8O_4)_3''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,\ O_2 + 8\,HO.$

Das Ammoniaksalz ist : $2\,H_4NO \cdot \left\{\left.\begin{matrix}(C_8O_4)_3''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,\ O_2$ oder vielleicht saures ammon-euchronsaures Ammoniak :

$$\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\} \cdot \left\{\begin{matrix}(C_8O_4)_3''\\H_4N\\H\end{matrix}\right\}N_2,\ O_2.$$

Das von Wöhler beschriebene Silbersalz mit 4 At. Silber auf 24 At. Kohlenstoff ist argent-euchronsaures Silberoxyd :

$$2\,AgO \cdot \left\{\left.\begin{matrix}(C_8O_4)_3''\\Ag_2\end{matrix}\right\}N_2,\ O_2 + 2\,HO,$$

und die durch Uebergiefsen mit Ammoniak daraus hervorgehende Verbindung wahrscheinlich argentammon-euchronsaures Silberoxyd :

$$2\,AgO \cdot \left\{\begin{matrix}(C_8O_4)_3''\\(H_3Ag)N\\(H_3Ag)N\end{matrix}\right\}N_2,\ O_2.$$

Die Rückbildung der Mellithsäure resp. des übersauren mellithsauren Ammoniaks aus Euchronsäure durch Erhitzen mit Wasser geschieht wiederum unter Assimilirung der Elemente von 8 Atomen Wasser, im Sinne folgender Gleichung :

$$\underbrace{\begin{matrix}(C_8O_4)_3''\\H_2\end{matrix}\Big\}N_2, O_2 . 2\,HO}_{\text{Euchronsäure}} + 8\,HO = \underbrace{2\left[\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\Big\} . [C_8O_4]O_2\right] + 2\,HO . [C_8O_4]O_2}_{\text{übersaures mellithsaures Ammoniak.}}$$

Ueber die Zusammensetzung des Euchrons kann man, da analytische Belege fehlen, nur Vermuthungen hegen, und als solche wage ich die Ansicht auszusprechen, dafs die Euchronsäure in Berührung mit Zink eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome gegen Wasserstoff austauscht, wodurch das Monooxydhydrat eines Radicals von der Zusammensetzung : $\begin{matrix}(C_8O_4)_3''\\H_3\end{matrix}\Big\}N_2$ entsteht, Euchron

$$= \begin{matrix}(C_8O_4)_3''\\H_3\end{matrix}\Big\}N_2, O . HO.$$

Dafs das Euchron saure Eigenschaften besitzt, läfst sich aus der Leichtigkeit schliefsen, womit es sich in Alkalien löst.

Bei solcher Zusammensetzung würde das Euchron zur Euchronsäure etwa in einem ähnlichen Verhältnisse stehen, wie das Tetraäthylantimonoxydhydrat : $(C_4H_5)_4Sb, O . HO$ zum Triäthylantimondioxydhydrat : $(C_4H_5)_3Sb, O_2 . 2\,HO$.

Nach Schwarz wird das Paramid beim Uebergiefsen mit Ammoniak sogleich gelb, schwillt voluminös an und löst sich partiell auf; und wenn man diese Lösung sogleich in Salzsäure fallen läfst, so schlägt sich eine schneeweifse, aus mikroscopischen Nadeln bestehende Verbindung nieder, für welche er, nachdem sie bei 180° C. getrocknet war, die Zusammensetzung : $C_{24}H_5N_3O_{14}$ fand, und welche er Paramidsäure genannt hat.

Diese Paramidsäure ist augenscheinlich nichts anderes, als die Aminsäure der Euchronsäure :

$$\begin{matrix}\text{Paramidsäure}\\(\text{Euchronaminsäure})\end{matrix}\Big\} \begin{matrix}(C_8O_4)_3''\\H_2\end{matrix}\Big\}N_2, (H_2N)O . HO.$$

Ihre Bildung oder vielmehr die ihres Ammoniaksalzes aus dem Paramid geht nach folgender Gleichung von Statten :

$$3\underbrace{\left[\begin{matrix}(C_8O_4)_2''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\right]}_{\text{Paramid}} + 2\,H_3N + 4\,HO = 2\underbrace{\left[\begin{matrix}(C_8O_4)_3''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,\ (H_2N)O\,.\,H_4NO\right]}_{\text{paramidsaures Ammoniak.}}$$

Das paramidsaure Ammoniak verwandelt sich, wie Schwarz gefunden hat, beim Kochen mit Wasser schnell in mellithsaures Ammoniak. Der Bildung dieses Salzes geht ohne Zweifel die von euchronsaurem Ammoniak voraus.

Das in der Euchronsäure angenommene Diammonium:

$$\begin{matrix}(C_8O_4)_3''\\H_2\end{matrix}\Big\}N_2$$

unterscheidet sich in bemerkenswerther Weise von anderen organischen Derivaten des Ammoniums, welche gleich jenem noch substituirbaren Wasserstoff enthalten, dadurch, dafs es ein stabiles Oxydhydrat erzeugt, während die Oxydhydrate anderer ähnlicher organischer Ammoniume im Moment der Abscheidung in Wasser und das betreffende organische Ammoniak zerfallen.

Es ist zu prüfen, ob das Trisuccinamid: $(C_8H_4O_4)_3''N_2$ unter günstigen Bedingungen Wasser assimilirt, und sich damit in eine der Euchronsäure correspondirende Säure von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix}(C_8H_4O_4)_3''\\H_2\end{matrix}\Big\}N_2,\ O_2\,.\,2\,HO$$

verwandelt. — Auch drängt sich die Frage auf, ob aus dem oxalsauren Ammoniak, resp. dem Oxamid, nicht ähnliche Verbindungen, wie die Paramidsäure und Euchronsäure, nämlich:

$$\begin{matrix}(C_4O_4)_3''\\H_2\end{matrix}\Big\}N_2,\ (H_2N)O\,.\,HO \quad \text{und} \quad \begin{matrix}(C_4O_4)_3''\\H_2\end{matrix}\Big\}N_2,\ O_2\,.\,2HO$$

sich darstellen lassen, welche Verbindungen vielleicht der Oxaminsäure, bei ihrer Entstehung durch Kochen von Oxamid mit Wasser, voraufgehen.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Einwirkung des Ozons auf organische Stoffe;

von *E. von Gorup-Besanez.*

In einer früheren Abhandlung (Bd. CX, S. 86 dieser Annalen) habe ich gezeigt dafs Ozon auf mehrere Stoffe, die in Wasser gelöst, oder darin aufgeschwemmt sind, bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger energisch einwirke; die dabei auftretenden Producte fand ich zuweilen denen analog, die durch die Einwirkung von Superoxyden bei höherer Temperatur erzeugt werden.

Allein diese Analogie trifft keineswegs immer zu. Manche organische Verbindungen, die von Superoxyden sehr rasch oxydirt werden, verhalten sich gegen Ozon indifferent, und wieder andere liefern bei der Einwirkung des letzteren Agens verschiedene Producte. Nach meinen bisherigen Versuchen findet die gröfste Uebereinstimmung zwischen dem Verhalten des Ozons und des thierischen Organismus als oxydirender Factor aufgefafst statt, wozu die unten folgenden Mittheilungen die erforderlichen Belege liefern.

Meine erste Versuchsreihe bezog sich auf das Verhalten gewisser organischer Stoffe gegen Ozon ohne gleichzeitige Anwesenheit von Alkali. Ich habe diese Versuchsreihe seither weiter ausgedehnt. Ein Resultat dieser Versuchsreihen war, dafs die Mehrzahl der angewandten organischen Stoffe unter den gegebenen Verhältnissen von Ozon nicht merklich angegriffen wurde, so : Harnstoff, Kreatin, Alloxan, Allantoïn, Leucin, Amygdalin, Rohr- und Traubenzucker, Inosit, Stärke, Fibrin, Glutin, Hippursäure, gereinigte Galle, und wie ich seither gefunden habe, verhalten sich auch stickstofffreie organische Säuren : Essigsäure, Buttersäure, Palmitinsäure,

Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure und Citronensäure, dann Mannit, Glycerin und Oleïn gegen Ozon indifferent. Dagegen wurde Harnsäure rasch in Allantoïn, Harnstoff und Kohlensäure, Amylalkohol in Valeraldehyd und Valeriansäure, Gerbsäure in Oxalsäure und Kohlensäure, Cyankalium in cyansaures Kali verwandelt; Albumin und Caseïn (in Lösung) gingen unter der Behandlung mit Ozon in peptonähnliche, durch Säuren, Metallsalze und Kochhitze nicht mehr fällbare Materien über. Wie mir aufserdem spätere Versuche gezeigt haben, wird Tyrosin ziemlich rasch in eine braunrothe extractartige, dem Erythrosin Städeler's jedenfalls verwandte Substanz übergeführt.

In einer zweiten Versuchsreihe, deren Ergebnisse ich hiermit vorlege, suchte ich festzustellen, inwieferne die Gegenwart freier oder kohlensaurer Alkalien die Einwirkung des Ozons auf organische Substanzen beeinflusse. Da schon die gewöhnlichen Oxydationsvorgänge durch die Gegenwart von Alkalien häufig beschleunigt werden (wir erinnern hier nur an die energische Oxydation alkalischer Lösungen von Gallus- und Pyrogallussäure), so war auch hier zu erwarten, dafs Alkalien auf den Vorgang nicht ohne Einflufs bleiben würden.

Diese Voraussetzung findet in den nachstehend beschriebenen Versuchen ihre völlige Bestätigung; dieselben lehren in der That, dafs die Gegenwart freier oder kohlensaurer Alkalien die mehr oder minder energische Oxydation auch derjenigen organischen Stoffe vermittelt, die durch Ozon allein keine Veränderung erleiden; sie zeigen aber andrerseits, dafs dabei zuweilen andere Producte auftreten, wie bei der Oxydation organischer Stoffe durch Ozon allein.

Die Methoden der Darstellung des Ozons und seiner Anwendung waren die bereits in meiner ersten Abhandlung beschriebenen.

Harnsäure. — Reine Harnsäure wurde mit Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge zugefügt waren, der Einwirkung des Ozons ausgesetzt. Die Absorption des letzteren fand hier gerade so statt, wie bei der alleinigen Einwirkung des Ozons. Aber es entwickelt sich aufserdem dauernd *Ammoniak*, was nicht nur allein durch die Bräunung befeuchteten Curcumapapiers, sondern auch durch die Hämatoxylinreaction constatirt wurde. Als eine weitere Absorption des Ozons nicht mehr stattfand, wurde die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft. Es blieb ein krystallinisch aussehender Rückstand, der unter dem Mikroscope Krystalle erkennen liefs, die zum Theil vierseitige, zum Theil sechsseitige rhombische Tafeln, zum Theil endlich Fragmente von Säulen mit pyramidalen Endflächen darstellten. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, und so lange Kalkwasser zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgte. Derselbe wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure genau neutralisirt und abermals eingedampft. Der trockene Rückstand wurde gepulvert, mit Weingeist erschöpft, die weingeistige Lösung concentrirt und mit Salpetersäure versetzt. Es schieden sich alsbald die characteristischen Krystalle des *salpetersauren Harnstoffs* aus. In der gewöhnlichen Weise mit kohlensaurem Baryt zerlegt, lieferten sie reinen Harnstoff. — Der durch Kalkwasser entstandene Niederschlag löste sich unter Aufbrausen in Essigsäure nur zum Theile; das in dieser Säure Unlösliche wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak übersättigt; es entstand ein weifser Niederschlag, der sich bei näherer Untersuchung als *oxalsaurer Kalk* erwies. Allantoïn konnte nicht nachgewiesen werden.

Die durch die Einwirkung des Ozons auf Harnsäure in alkalischer Lösung entstehenden und nachweisbaren Producte waren demnach: Harnstoff, Ammoniak, Oxalsäure und Kohlen-

säure, während Ozon allein für sich Harnstoff, Kohlensäure und Allantoïn erzeugte.

Harnstoff. — Eine wässerige Harnstofflösung mit etwas Kalilauge versetzt absorbirte das Ozon ziemlich rasch; während der Einwirkung entwickelte sich fortdauernd Ammoniak. Nach Beendigung des Versuchs konnte in der Flüssigkeit nichts weiter wie kohlensaures Kali nachgewiesen werden.

Harnstoff zerfällt daher in alkalischer Lösung unter der Einwirkung des Ozons in *Kohlensäure* und *Ammoniak*, während ohne gleichzeitige Anwesenheit von Alkali derselbe keine Veränderung erfährt. Nach den Ergebnissen dieses Versuches ist es nicht unwahrscheinlich, dafs die bei der Behandlung der Harnsäure mit Ozon beobachtete Ammoniakentwicklung auf dieselbe Quelle, d. h. auf Zersetzung des gebildeten Harnstoffs zurückzuführen ist.

Leucin. — Wenn man Ozon auf alkalische Leucinlösungen einwirken läfst, so wird dasselbe absorbirt, es zeigt sich schwache, bald aufhörende Ammoniakentwicklung, und man beobachtet deutlich den Geruch nach Valeraldehyd. Nimmt man in der ersten Periode der Einwirkung eine Probe der Flüssigkeit heraus und übersättigt mit einer Säure, so giebt sich unter Aufbrausen der stechende Geruch der Cyansäure zu erkennen; doch ist es mir nicht gelungen, diese Säure durch verlässigere Reactionen nachzuweisen. Später nimmt man diesen Geruch auch nicht mehr wahr, und das unter Aufbrausen entweichende Gas ist einfach Kohlensäure. Nach beendigter Einwirkung wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das Destillat war neutral, roch nach Amylestern, schied aber keinerlei Oeltropfen ab. Der Rückstand wurde nun mit Phosphorsäure übersättigt und abermals destillirt, wobei eine sehr stark sauer reagirende und nach flüchtigen Fettsäuren, namentlich nach Buttersäure riechende Flüssigkeit überging. Mit kohlensaurem Natron neutralisirt

und abgedampft hinterliefs sie einen sehr geringen krystallinischen Rückstand, der in Wasser aufgenommen und mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber versetzt einen Niederschlag gab, der beim Kochen unter Reduction sich schwärzte; das Filtrat lieferte beim Erkalten Krystalle von der Form und den Eigenschaften des buttersauren Silbers. Die Flüssigkeit enthielt daher neben Buttersäure wahrscheinlich Ameisensäure, möglicher Weise auch Propionsäure. Eine nähere Untersuchung erlaubte die geringe Menge des Materials nicht.

Das Leucin lieferte demnach bei der Behandlung mit Ozon in alkalischer Lösung: *Kohlensäure, flüchtige Fettsäuren,* worunter *Buttersäure*, *Ammoniak*, und zu einer gewissen Periode der Einwirkung wahrscheinlich auch *Cyansäure* und *Valeraldehyd.*

Traubenzucker. – Während Traubenzuckerlösungen von Ozon allein nicht merklich verändert werden, findet eine stetige Einwirkung des letzteren Agens statt, wenn man die Lösung mit etwas Kali oder Natron, oder auch wohl mit kohlensaurem Natron versetzt. Ist die Einwirkung beendigt, so ist auch kein Zucker mehr in der Flüssigkeit enthalten, und es konnte in derselben nichts Weiteres nachgewiesen werden, als *Kohlensäure* und *Ameisensäure.* Der Zucker wird demnach vollständig oxydirt.

Rohrzucker. — Diese Zuckerart nimmt das Ozon sehr schwierig und langsam auf, und es bedarf ungleich längerer Zeiträume, um eine gleiche Gewichtsmenge Rohrzucker bei Gegenwart von Alkali vollständig zu oxydiren, als bei Anwendung von Traubenzucker. Die Producte sind aber auch hier keine anderen, nämlich *Kohlensäure* und *Ameisensäure.*

Glycerin. — Glycerin nimmt bei Gegenwart von Alkali das Ozon rasch auf; nach kurzer Zeit nimmt man den Geruch

nach Acroleïn wahr, der aber allmälig wieder verschwindet. Hat die Einwirkung einige Zeit gedauert, so nimmt die Flüssigkeit saure Reaction an; fügt man dann abermals etwas Alkali zu, so wiederholt sich der Vorgang, bis die Einwirkung beendigt ist. Wird hierauf die Flüssigkeit für sich destillirt, so erhält man ein neutrales, schwach nach Acroleïn riechendes Destillat, welches aber mit Silberlösung erwärmt daraus kein Silber reducirt. Der Rückstand von der Destillation mit Phosphorsäure destillirt, wobei das Hinzufügen von Phosphorsäure reichliche Kohlensäurentwickelung zur Folge hatte, gab ein stark sauer reagirendes, durch einige Oeltröpfchen getrübtes, nach flüchtigen Fettsäuren riechendes Destillat. Dasselbe wurde mit Barytwasser genau neutralisirt, die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt. Es blieb dabei ein Barytsalz ungelöst, welches auf einem Filter gesammelt und dann in Wasser aufgenommen wurde. Die wässerige Lösung mit salpetersaurem Silber gelinde erwärmt, gab eine reichliche Reduction von Silber und schwärzte sich intensiv; eine andere Probe derselben mit Sublimatlösung erwärmt, gab einen weifsen Niederschlag von Calomel; und eine dritte Probe endlich der Lösung zur Trockne gebracht und mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, entwickelte den bekannten lieblichen Geruch des Ameisenäthers. Der in Weingeist unlösliche Theil der Barytsalze bestand demnach aus ameisensaurem Baryt.

Die weingeistige Lösung wurde abgedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, die wässerige Lösung mit concentrirter Lösung von salpetersaurem Silber vermischt und der entstandene Niederschlag aufgekocht, wobei abermals Silber reducirt wurde und der Niederschlag sich schwärzte. Kochendheifs filtrirt, gab das Filtrat beim Erkalten eine Krystallisation von einem Silbersalze, welches in weifsen

Körnern anschofs, und wie die Atomgewichtsbestimmung desselben lehrte, propionsaures Silber war.

0,1866 Grm. des bei 100° getrockneten Silbersalzes gaben 0,1106 metallisches Silber = 59,27 pC.

Propionsaures Silber hält 59,67 pC. Silber.

Als Producte der Einwirkung des Ozons auf Glycerin in alkalischer Lösung wurden demnach nachgewiesen : *Kohlensäure*, *Ameisensäure* und *Propionsäure*. Möglicher Weise werden auch geringe Mengen von Acroleïn dabei gebildet.

Oleïn. — Die Einwirkung des Ozons auf Oleïn, welches mit einer Auflösung von Kalihydrat vermischt war, ist sehr merkwürdig. Läfst man nämlich möglichst stark ozonisirte Luft durch das Gemisch streichen, so verschwindet das Ozon beinahe augenblicklich. Nach einiger Dauer der Einwirkung macht sich ein penetranter Geruch nach Oenanthol bemerklich, und allmälig verdickt sich die Flüssigkeit mehr und mehr, bis sie die Consistenz eines Seifenleims angenommen hat. Nachdem ich den Versuch durch 14 Tage fortgesetzt hatte, war in der Masse noch keine weitere Veränderung wahrzunehmen; der Geruch dauerte fort, die Consistenz der Masse blieb dieselbe, und das Ozon wurde noch fortwährend begierig absorbirt. Es wurde nun der Versuch unterbrochen und eine Probe der dicklichen Masse mit Wasser erwärmt. Es schieden sich Oeltropfen ab und ich erhielt eine opalescirende, beim Schütteln stark schäumende Seifenlösung, welche auf Zusatz von mehr Wasser stärker getrübt wurde. Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bewirkte unter Aufbrausen sofort Abscheidung von Oeltropfen und eines flockig-krystallinischen Niederschlags : Fettsäuren, während sich gleichzeitig der Geruch nach flüchtigen Fettsäuren deutlich entwickelte. Es wurde hierauf das Product der Einwirkung des Ozons auf Oleïn mit etwas Wasser verdünnt für sich der Destillation unterworfen, wobei eine neutrale, milchig

trübe Flüssigkeit überging, die den Geruch des Oenanthols, aber gleichzeitig auch den des Acroleïns in hohem Grade zeigte. Dieselbe reducirte aus Lösungen von salpetersaurem Silber etwas Silber und bräunte sich deutlich; doch schied sie auch nach längerem Stehen nichts ab und verlor allmälig ihren Geruch. Der Rückstand in der Retorte wurde hierauf mit Phosphorsäure übersättigt, wobei sich unter Aufbrausen eine reichliche Menge von Fettsäuren abschied, und hierauf destillirt. Das Destillat war stark sauer, zeigte auf der Oberfläche ein irisirendes Häutchen und roch stark nach flüchtigen Fettsäuren. In derselben Weise wie im vorigen Versuche behandelt, wurden darin Ameisensäure und Propionsäure nachgewiesen.

Die Deutung dieses Befundes erscheint nach den Resultaten des vorgängigen Versuches nicht schwierig. Bei der Einwirkung des Ozons auf Oleïn in alkalischer Lösung wird jedenfalls das Glycerin zuerst angegriffen und in Acroleïn und flüchtige Fettsäuren verwandelt; die dadurch in Freiheit gesetzten Säuren: Oelsäure und Palmitinsäure, vereinigen sich sofort mit dem vorhandenen Alkali zu einer Seife, und diese letztere wird offenbar nur sehr langsam von Ozon weiter verändert. Obgleich aus weiter unten mitzutheilenden Versuchen hervorgeht, dafs die flüchtigen Fettsäuren in alkalischer Lösung durch Ozon allmälig verbrannt werden, so ist diefs bei den eigentlichen Fettsäuren um so schwieriger der Fall, je höher ihr Atomgewicht ist; und so leicht veränderlich an und für sich die Oelsäure ist, so scheint sie in Verbindung mit Alkalien eine gewisse Beständigkeit zu erlangen, und dann selbst von Ozon bei gewöhnlicher Temperatur nur schwierig angegriffen zu werden.

Das in physiologischer Hinsicht nicht unwichtige Resultat dieses Versuches ist demnach, dafs bei Gegenwart von Alkali Fette durch Ozon verseift werden. Von nicht geringerer

Bedeutung ist es, dafs dieser Procefs auch dann stattfindet, wenn an Stelle von caustischem Alkali den Fetten kohlensaures Natron zugesetzt wird.

Flüchtige Säuren der Formel $(CH)_nO_4$. — Diese Säuren, welche für sich der Einwirkung des Ozons widerstehen, werden bei Gegenwart von Alkali geradezu verbrannt; der Vorgang findet langsam aber ziemlich stetig statt. Schon nach 12 Stunden sind reichliche Mengen von Kohlensäure gebildet, und ist die Einwirkung zu Ende, wozu übrigens je nach der Menge des angewendeten Materials 3 bis 5 Wochen erforderlich sind, so können in der Flüssigkeit aufser Ameisensäure und Kohlensäure weitere Producte nicht nachgewiesen werden. *Ameisensäure* lieferte nur Kohlensäure, *Essigsäure* Ameisensäure und Kohlensäure, und *Buttersäure* ebenfalls Spuren von Ameisensäure und Kohlensäure.

Der Procefs ist demnach hier ein Verwesungsvorgang.

Feste Fettsäuren. — Von diesen wurden *Palmitinsäure* und *Stearinsäure* in ihrem Verhalten zu Ozon bei Gegenwart von Alkali geprüft. Das Resultat der Versuche war, dafs beide Säuren auch bei Gegenwart von überschüssigem Alkali nur sehr schwierig angegriffen wurden. Das Ozon verschwand nur sehr langsam, und auch nach mehrwöchentlicher Einwirkung war noch ein bedeutender Antheil der Säuren unverändert. Da möglicher Weise die Säuren mit höherem Atomgewicht durch die Einwirkung des Ozons zunächst in die mit nächst niedrigerem übergehen konnten, wie dieſs bei der Einwirkung der Salpetersäure beobachtet ist, so wurde die alkalische Flüssigkeit, in welcher die Stearinsäure aufgelöst war, nachdem das Ozon 3 Wochen lang eingewirkt hatte, mit Salzsäure übersättigt und die ausgeschiedene Fettsäure in das Silbersalz verwandelt. Bei der Atomgewichtsbestimmung desselben ergab sich, dafs es unveränderte Stearinsäure enthielt. Kohlensäurebildung findet übrigens

schon nach wenigen Stunden der Einwirkung statt, und man ist daher genöthigt, anzunehmen, dafs auch hier der Vorgang der einer langsamen, aber sofort zu den Endproducten fortschreitenden Verbrennung ist.

Benzoësäure. — Diese Säure liefert bei der Einwirkung des Ozons in alkalischer Lösung Kohlensäure, und es konnte ein anderes Verbrennungsproduct durchaus nicht wahrgenommen werden. Das Ozon wird dabei ziemlich rasch absorbirt, und die Einwirkung ist viel rascher zu Ende, wie bei den oben erwähnten festen Fettsäuren. Theoretisch aber ist der Vorgang derselbe.

Bernsteinsäure. — Verhält sich in allen Stücken analog der Benzoësäure; auch sie wird in alkalischer Lösung durch Ozon geradezu verbrannt, ohne dafs es gelungen wäre, irgend welche Zwischenproducte nachzuweisen. Nach Beendigung des Versuches enthielt die Flüssigkeit nur kohlensaures Alkali.

Oxalsäure. — Diese Säure wird ebenfalls durch Ozon in alkalischer Lösung in kohlensaures Alkali übergeführt, allein der Vorgang bedarf viel längerer Zeit, und es gehört die Oxalsäure jedenfalls zu denjenigen Substanzen, die der Einwirkung des Ozons schwierig zugänglich sind.

Citronensäure. — Diese Säure nimmt das Ozon in alkalischer Lösung begierig auf; nach Beendigung der Einwirkung enthielt die Flüssigkeit keine Citronensäure mehr, wohl aber war darin oxalsaures und kohlensaures Alkali enthalten. Chlorcalcium und Kalkwasser erzeugte in der Flüssigkeit einen ziemlich reichlichen Niederschlag, der sich nach dem Auswaschen in kalter Kalilauge nicht löste; in Essigsäure löste sich ein Theil unter Aufbrausen, das in Essigsäure Unlösliche war auch in Kupferchlorid unlöslich, löslich aber in Salzsäure : oxalsaurer Kalk. Die von dem in kalter Kalilauge unlöslichen Niederschlag abfiltrirte kalische Flüssig-

keit gekocht gab einen geringen gallertigen Niederschlag von weinsaurem Kalk. Eine nähere Prüfung der zum Versuche angewendeten Citronensäure zeigte übrigens, dafs sie selbst schon etwas Weinsäure enthalten hatte; dagegen lehrte diese Prüfung, dafs darin Oxalsäure nicht enthalten war. Die vom durch Chlorcalcium und Kalkwasser entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthielt weder Citronensäure noch Aepfelsäure.

Die durch die Einwirkung von Ozon auf Citronensäure in alkalischer Lösung gebildeten Producte waren demnach Oxalsäure und Kohlensäure.

Hippursäure. — Läfst man Ozon auf eine alkalische Hippursäurelösung einwirken, so beobachtet man, dafs die Flüssigkeit nach einigen Stunden eine röthlich-violette Färbung annimmt; diese verschwindet aber bald wieder und es wird das Ozon ziemlich langsam aufgenommen. Ist die Einwirkung beendigt, d. h. verschwindet das Ozon auch nach 24 Stunden nicht mehr, und man dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen blätterig-krystallinischen Rückstand, der mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt stark aufbraust — wie denn auch die Flüssigkeit schon vor dem Eindampfen beim Uebersättigen mit Säuren reichliche Mengen von Kohlensäure entweichen läfst —, einen stechenden Geruch entwickelt und alsbald einen Niederschlag giebt, der unveränderte Hippursäure ist. Diefs ergab nicht allein die mikroscopische Untersuchung der Krystalle, sondern auch die Atomgewichtsbestimmung des Silbersalzes. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit destillirt, lieferte ein Destillat, in welchem Ameisensäure nachgewiesen wurde.

Um auf etwa abgeschiedenes Glycin zu prüfen, wurde der Versuch wiederholt, nach beendigter Einwirkung die Flüssigkeit abgedampft, mit Salzsäure zersetzt, die ausge-

schiedenen Krystalle abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit Ammoniak und absolutem Alkohol versetzt, blieb vollkommen klar; es war somit kein Glycin vorhanden.

Versuchen wir eine Deutung dieser wenig characteristischen Erscheinungen, so dürfte aus ihnen zunächst geschlossen werden, dafs das Ozon auf Hippursäure auch in alkalischer Lösung unter den gegebenen Bedingungen nur sehr unvollständig einwirkt, dafs aber, insofern eine Zersetzung erfolgt, die Atomgruppe des Benzoyls und Amidoacetyls gleichzeitig in selbe eintreten und diejenigen Producte liefern, die Benzoësäure und Essigsäure für sich unter der Einwirkung des Ozons liefern würden. Unentschieden bleibt hierbei nur, was aus dem sich abspaltenden Stickstoff wird; ich konnte nur so viel ermitteln, dafs er nicht als Ammoniak austritt, oder dafs das gebildete sofort wieder in andere Producte umgesetzt wird, in welche aber, vermochte ich nicht aufzufinden. Leider waren mir zur Zeit, als ich diese Versuche anstellte, die Versuche Schönbein's über die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks u. s. w. noch nicht bekannt; sie hätten mir verschiedene Anhaltspunkte für die Erledigung der obigen Frage geboten.

Jedenfalls bedürfen die Versuche über die Einwirkung des Ozons auf Hippursäure in alkalischer Lösung eine weitere Ausdehnung.

Gereinigte Galle. — Gereinigte Galle, d. h. das Gemenge von taurochol- und glycocholsaurem Natron, welches man erhält, wenn man frische Ochsengalle abdampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht, mit Knochenkohle entfärbt, abdampft, in Wasser aufnimmt und mit Aether so lange schüttelt, als noch derselbe etwas aufnimmt, — bei Gegenwart von freiem Alkali der Einwirkung des Ozons ausgesetzt, nimmt dasselbe begierig und so lange auf, dafs

dabei von vornherein an einen ähnlichen Vorgang gedacht werden mufste, wie bei der Einwirkung des Ozons auf feste Fettsäuren : Palmitin- und Stearinsäure. Eine nähere Beobachtung des Vorgangs bestätigte diese Voraussetzung. So oft ich Proben der alkalischen Flüssigkeit zur näheren Untersuchung herausnahm, fand ich darin neben unzersetzter Galle nichts weiter wie *Kohlensäure* und *Schwefelsäure*, wobei bemerkt werden mufs, dafs ein Controleversuch mit der angewendeten Galle und mit dem Alkali, bezüglich der etwaigen Anwesenheit von Spuren Sulfaten, ein vollkommen negatives Resultat lieferte. Aber niemals, und ich habe überhaupt den ganzen Versuch zwei- bis dreimal wiederholt, konnte ich weitere Zersetzungsproducte der Galle : Choloïdinsäure, Cholalsäure, Taurin oder Glycin nachweisen, und ebenso wenig gelang es mir, wie auch im vorigen Versuche mit Hippursäure, zu ermitteln, was aus dem Stickstoff der verwesten Galle geworden war, Der Vorgang ist offenbar am Besten durch den Namen Verwesung bezeichnet, d. h. es werden sehr kleine Quantitäten fort und fort langsam verbrannt, während die Hauptmasse unangegriffen bleibt; den Schwefel der Galle erhält man als Schwefelsäure wieder, den Kohlenstoff als Kohlensäure, der Wasserstoff wird selbstverständlich in Wasser übergeführt, und was aus dem Stickstoff wird, ist noch zu ermitteln.

Salicin. — Dieses Glucosid, gewissermafsen als Repräsentant dieser Körpergruppe der Einwirkung des Ozons bei Gegenwart von freiem Alkali unterworfen, absorbirte dasselbe, wenngleich nicht besonders rasch. Als nach einigen Tagen die Flüssigkeit auf ihre Reaction geprüft wurde, zeigte sich, dafs das Alkali völlig neutralisirt war und dieselbe saure Reaction angenommen hatte. Nachdem durch Zusatz von einigen Tropfen Kali basische Reaction wieder hergestellt war, fand eine derartige Säurebildung im Verlaufe

des Versuches nicht mehr statt. Nach 14tägiger Versuchsdauer wurde eine weitere Absorption des Ozons nicht mehr beobachtet und daher der Versuch unterbrochen. Es lag natürlich nahe, die Bildung von salicyliger oder von Salicylsäure zu vermuthen, und es wurde auch dieser Voraussetzung entsprechend verfahren. Die Flüssigkeit wurde im Wasserbade eingedampft, der krystallinische Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Nachdem sich auch nach längerem Stehen ein Niederschlag nicht gebildet hatte, wurde die Flüssigkeit wiederholt mit Aether geschüttelt, der Aether abgehoben und verdunstet; es blieb kein Rückstand und es war demnach *Salicylsäure* nicht vorhanden. Durch diesen Versuch, so wie durch die Abwesenheit des characteristischen Geruches und den negativen Erfolg der Eisenchloridreaction, war aufserdem auch die Abwesenheit der salicyligen Säure bewiesen. Aufser unverändertem Salicin und Kohlensäure konnte überhaupt nichts weiter nachgewiesen werden.

Glutin. — Wenn man einer wässerigen Lösung von feinster französischer Gelatine einige Tropfen Kalilauge zusetzt und durch die Flüssigkeit stark ozonisirte Luft streichen läfst, so findet eine vollständige Absorption des Ozons statt; nach einiger Zeit (10 bis 12 Stunden) ändert sich die blafsgelbe Färbung der Flüssigkeit in ein violettes Rosa, welches aber bald wieder verschwindet; im weiteren Verlaufe bleibt die Farbe derselben blafsgelb. Als eine weitere Absorption des Ozons nicht mehr stattfand, wozu bei Anwendung von 5 bis 6 Grm. Gelatine an drei Wochen erforderlich waren, wurde der Versuch unterbrochen. Die Flüssigkeit, welche sich nun gar nicht mehr klebrig anfühlte, wurde genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und bis zu einem geringen Volumen verdunstet. Nach einigem Stehen schieden sich Krystalle ab, die sich bei näherer Untersuchung als schwefel-

saures Kali erwiesen und von der Flüssigkeit getrennt wurden. Die letztere, von bräunlicher Farbe und ohne alle klebende Beschaffenheit, gelatinirte auch nach langem Stehen durchaus nicht; sie enthielt also jedenfalls kein Glutin mehr. Alkohol erzeugte darin einen flockigen gelblichen, unter dem Mikroscope völlig amorphen Niederschlag, der sich ohne Schwierigkeit abfiltriren liefs. Das Verhalten seiner wässerigen Lösung bewies, dafs weder Glutin noch Chondrin darin enthalten war. Mineralsäuren und Essigsäure erzeugten darin weder Trübung noch Fällung, Gerbsäure liefs die Flüssigkeit ebenfalls klar, ebenso negativ verhielt sich dieselbe gegen Chlorwasser und gegen Quecksilberchlorid, dagegen gaben Alaun und Kupfervitriol ziemlich starke Fällungen, salpetersaures Quecksilberoxydul starke Trübung; Eisenchlorid blieb ohne Einwirkung.

Aus diesen Reactionen geht unzweifelhaft hervor, dafs durch die Einwirkung des Ozons das Glutin eine totale Veränderung erfahren hatte. Bezüglich der Natur der dabei gebildeten Producte konnte aufser obigen Reactionen, welche zeigen, dafs dieselben weder Leim noch Albuminate enthielten, nur so viel constatirt werden, dafs ihre wässerige Lösung eingedampft einen bräunlichen amorphen extractartigen Rückstand hinterliefs, der beim Erhitzen unter Aufblähen und dem Geruch nach Horn verbrannte und etwas schwefelsaures Kali haltende Asche liefs. Das Filtrat von dem durch Alkohol erzeugten flockigen Niederschlag abgedampft, liefs ebenfalls eine geringe Menge extractartigen Rückstandes.

Albumin. — Die Erscheinungen, welche man beobachtet, wenn man in eine filtrirte klare wässerige Lösung von Albumin aus Hühnereiweifs, der man einige Tropfen Kalilauge zugesetzt hat, stark ozonisirte Luft einleitet, sind vollkommen analog denen, die man bei der Einwirkung des Ozons für sich erhält, und die sich in meiner ersten Abhandlung, auf die ich

hiermit verweise, genau beschrieben habe. Nur kam es nun nicht zur Bildung jener faserstoffähnlichen Coagula; vielmehr blieb die Flüssigkeit fortwährend klar, zeigte aber den Dichroïsmus sehr deutlich.

Um die Veränderungen, welche im Laufe der Einwirkung des Ozons in der Albuminlösung allmälig eintraten, verfolgen zu können, erschien es nöthig, das Verhalten der mit Alkali versetzten Albuminlösung gegen Reagentien vor der Einwirkung zu constatiren. Gekocht wurde die Lösung zähflüssig, legte sich an die Glaswand an, gab aber kein eigentliches Coagulum. Essigsäure bewirkte in der gekochten Flüssigkeit sogleich einen im Ueberschufs des Fällungsmittels *unlöslichen* Niederschlag. In der vorher nicht gekochten Flüssigkeit gab Essigsäure einen im Ueberschufs des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag; wurde die essigsaure Lösung gekocht, so blieb sie klar. Salmiakzusatz zu dieser Lösung bewirkte die Bildung eines in Wasser unlöslichen Niederschlags. Wurde zur ursprünglichen Lösung Salmiak gesetzt und dieselbe dann gekocht, so fand Coagulation statt.

Nachdem das Ozon auf die Lösung mehrere Tage eingewirkt hatte, wurde das Verhalten derselben geprüft. Kochen liefs die Lösung völlig klar, Essigsäure bewirkte in der gekochten Flüssigkeit einen im Ueberschufs *löslichen* Niederschlag, die essigsaure Lösung blieb beim Kochen klar, auf Salmiakzusatz entstand aber sofort ein Niederschlag. Wurde zur ursprünglichen Lösung Salmiak gesetzt und dann gekocht, so fand Gerinnung statt; ebenso wirkte Chlornatrium. Es war demnach das Albumin in eine caseïnähnliche Materie übergegangen. — Als das Ozon nicht mehr weiter absorbirt wurde, hatte die Flüssigkeit ihre schäumende klebrige Beschaffenheit völlig verloren, sie war ganz schwach gelblich gefärbt und verhielt sich nun gegen Reagentien folgendermafsen: Gekocht blieb die Flüssigkeit völlig klar, und es fand ein

Anlegen derselben an die Glaswand durchaus nicht mehr statt; Essigsäure bewirkte in der gekochten Flüssigkeit *keinen* Niederschlag und eben so wenig in der nicht gekochten; Ferrocyankalium liefs die mit Essigsäure versetzte ebenfalls klar, und Salmiak brachte in derselben ebenfalls keinen Niederschlag hervor. Salpetersäure endlich liefs die Flüssigkeit ebenfalls unverändert. Die Anwendung der Metallsalze war durch die Gegenwart des Kali's ausgeschlossen, allein aus den angestellten Reactionen ergiebt sich schon zur Genüge, dafs nach beendigter Einwirkung in der Flüssigkeit Albuminate nicht mehr zugegen waren. — Die Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und auf ein geringes Volumen abgedampft einige Tage sich selbst überlassen, während welcher Zeit der gröfste Theil des schwefelsauren Kali's auskrystallisirte. Die von dieser Krystallisation getrennte Mutterlauge : eine bräunlich-gelbe dicke Flüssigkeit, hinterliefs nach dem Abdampfen einen gummiartigen, rissigen, völlig amorphen Rückstand, der auf Platinblech unter Horngeruch und mit Hinterlassung von etwas Asche verbrannte. Mit Alkohol behandelt gab er an diesen nur wenig ab; in der alkoholischen Lösung konnte Harnstoff nicht nachgewiesen werden. Der in Alkohol unlösliche Theil in Wasser gelöst, verhielt sich wie ein peptonähnlicher Körper. Das Filtrat war demnach so ziemlich dasselbe, wie bei der Einwirkung des Ozons auf Albumin ohne Gegenwart von Alkali.

So sehr die vorstehenden Versuche zu wünschen übrig lassen, und so unbefriedigend ihre Resultate mehrfach sich darstellen, so lassen sich doch daraus gewisse Folgerungen ziehen, die einiges Interesse darbieten. Im Allgemeinen kann man wohl sagen, dafs die Einwirkung des Ozons auf

organische Substanzen bei Gegenwart von Alkalien in den meisten Fällen Vorgänge zur Folge hat, die unter den Begriff der *Verwesung* fallen, und mit den Verwesungsvorgängen namentlich auch darin übereinstimmen, dafs die Substanzen zwar völlig verbrannt werden, aber immer nur sehr geringe Mengen in der Zeiteinheit, was natürlich den Nachweis der gebildeten Producte ungemein erschwert. Berücksichtigt man ferner, dafs eine genaue Untersuchung eigentlich erfordern würde, von Tag zu Tag der Einwirkung eine vollständige Analyse der Versuchssubstanzen auszuführen und überdiefs zu constatiren, welche gasförmige Producte dabei gebildet werden, was geradezu unthunlich erscheint, und man es daher eigentlich nur mit den *Resten* der Einwirkung zu thun hat, so ist es klar, dafs man immer nur ein unvollständiges Bild des Processes gewinnen kann, wie diefs ja auch für die eigentlichen Verwesungsvorgänge zum grofsen Theile gilt.

Das Interesse, welches sich an einige der Versuche knüpft, ist überhaupt weniger ein chemisches, als ein physiologisches. Wir glauben in dieser Beziehung Nachstehendes hervorheben zu sollen :

Die Veränderungen, welche Fett bei Gegenwart von Alkali durch Ozon erleidet, werfen einiges Licht auf die Verseifung, welche das Fett allen Erfahrungen zu Folge im Blute und Chylus erfährt. Es ist übrigens schwer zu sagen, was man sich bisher unter der Verseifung der Fette durch das Blutalkali und wie man sich dieselbe gedacht hat. Alle bisherigen Erfahrungen sprachen wohl dafür, dafs kohlensaure und phosphorsaure Alkalien im Blute vorkommen, aber nicht *freie* Alkalien; und so sicher es ist, dafs kohlensaure und basisch-phosphorsaure Alkalien für viele Zwecke den caustischen gleichwerthig sind, so ist diefs doch gerade beim Seifenbildungsprocesse nicht der Fall, denn kohlensaure Alkalien vermögen unter gewöhnlichen Bedingungen Verseifung

der Fette nicht zu bewirken. Wenn wir aber annehmen, dafs im Blute der Sauerstoff in einem ähnlichen Zustande wirksam ist, wie im Ozon, so ist durch das Resultat meines mit Oleïn angestellten Versuches ein Material zur Beurtheilung des möglicher Weise im Blute stattfindenden Vorganges gegeben. Indem nämlich durch den activen Sauerstoff die Atomgruppe des Glycerins zuerst und vollständig zerstört würde, verbänden sich die dadurch in Freiheit gesetzten fetten Säuren mit dem Alkali unter Austreibung der Kohlensäure.

Bemerkenswerth erscheint ferner die Thatsache, dafs gereinigte Galle bei Gegenwart von Alkali durch Ozon geradezu verbrannt wird, da dadurch die Möglichkeit eines ähnlichen Vorganges im Blute dargethan wird. Seit Liebig vor einer Reihe von Jahren die Ansicht aussprach, dafs die Galle vom Darme aus wieder resorbirt und im Blute verbrannt werden müsse, haben alle physiologischen Untersuchungen nur dazu beigetragen, diese Ansicht zu bestätigen. Die von mir erhärtete Thatsache, dafs Galle durch Ozon allein keine Veränderung erfährt, kann ebenfalls nicht als Gegengrund angesehen werden, denn im Blute handelt es sich um Oxydation in einer alkalischen Flüssigkeit, und gerade defshalb ist es von Bedeutung, dafs Galle in alkalischer Lösung durch Ozon recht eigentlich verbrannt wird.

Endlich glaube ich noch auf die merkwürdige Uebereinstimmung aufmerksam machen zu sollen, die sich zwischen dem Verhalten des Ozons und des Organismus, als oxydirender Factor aufgefafst, ergiebt. Viele von denjenigen Stoffen, die im Harn unverändert wieder erscheinen, werden auch durch Ozon ohne gleichzeitige Gegenwart von freiem Alkali nicht angegriffen, so stickstofffreie organische Säuren, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure, dann Hippursäure, Leucin, Harnstoff, Traubenzucker, Rohrzucker und

Mannit, während, wie obige Versuche lehren, bei Gegenwart von Alkali alle diese Stoffe mehr oder minder rasch oxydirt werden; und so wie es aus physiologischen Experimenten sich ergiebt, dafs Rohrzucker ins Blut injicirt darin viel schwieriger verbrannt wird, wie Traubenzucker, so wird auch letzterer durch Ozon in alkalischer Lösung viel rascher oxydirt, wie ersterer; im Blute endlich ebenso wie aufserhalb desselben wird Zucker völlig verbrannt. Eine weitere Analogie in der chemischen Thätigkeit des Organismus und jener des activen Sauerstoffs spricht sich darin aus, dafs Pflanzensäuren bei Gegenwart von überschüssigem Alkali ebenso wie im Blute auch aufserhalb des Organismus durch Ozon in kohlensaure Salze verwandelt werden, und dafs endlich auch die Harnsäure, welche als freie Harnsäure mit Ozon behandelt Allantoïn, Kohlensäure und Harnstoff liefert, bei Gegenwart von Alkali dieselben Producte giebt, wie bei ihrer Zersetzung im Organismus, nämlich Kohlensäure, Oxalsäure und Harnstoff, aber kein Allantoïn.

Ueber das gelbe Quecksilberoxyd;

von *M. Siewert.*

Die von Schaffner *) ausgesprochene Behauptung, welche auch in Gmelin's Handbuch **) übergegangen ist, dafs das gelbe Quecksilberoxyd von dem rothen dadurch unterschieden sei, dafs ersteres das Hydrat, letzteres das

*) Diese Annalen LI, 182.

**) Fünfte Auflage III, 474.

wasserfreie Oxyd sei, hat bisher noch keine Widerlegung gefunden, was um so mehr zu verwundern ist, da man in der Lehre von den Modificationen chemischer Verbindungen nie ermangelt hat, sich des Quecksilberoxydes als eines schlagenden Beispiels für das Vorhandensein von Modificationen zu bedienen. Es mufste defshalb den Anhängern jener Theorie jene Behauptung Schaffner's sehr ungelegen kommen, dafs das gelbe und rothe Quecksilberoxyd eine verschiedene Zusammensetzung hätten.

Zufolge der von mir angestellten Analysen dieses Körpers mufs ich Schaffner's Behauptung ganz entschieden entgegentreten, indem ich der von Pelouze*) ausgesprochenen Ansicht beitrete, dafs die verschiedene Farbe des durch Fällung und durch Glühen des salpetersauren Salzes dargestellten Oxydes lediglich von dem molecularen Zustand, d. h. dem verschiedenen fein vertheilten Zustand der einzelnen Molecule desselben Körpers abhängt, welcher weiter das verschiedene chemische und physikalische Verhalten des verschieden gefärbten Oxyds veranlafst. Ob aber, wie Pelouze behauptet, dem rothen Oxyde Krystallinität zukomme, und nicht vielmehr beide Arten amorph sind, und das eine nur vermöge der Art seiner Darstellung etwas dichter als das andere, lasse ich unentschieden. Gay-Lussac hatte beide für krystallinisch erklärt.

Schaffner**) hatte in dem von ihm dargestellten gelben Oxyde 19,96 und 20,50 pC. HO gefunden, was drei Atomen Wasser entspräche. Ich habe zu wiederholten Malen das Oxyd dargestellt, indem ich bald Quecksilberchlorid in überschüssiges Kalihydrat gofs, bald umgekehrt; bald heifs,

*) Diese Annalen XLVI, 195.

**) a. a. O.

bald kalt fällte. Die Niederschläge wurden kalt ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Spur von Chlorreaction mehr zeigte, und sodann über Schwefelsäure getrocknet.

1) 2,1400 Grm. verloren 0,0126 Grm. im gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangenes Wasser, entsprechend 0,59 pC.
2) 1,8977 Grm. verloren 0,0090 Grm. HO = 0,48 pC.
3) 3,2187 Grm., im Kohlensäurestrome erhitzt, verloren 0,0156 Grm. HO = 0,48 pC.
4) 3,7757 Grm., im Luftstrome erhitzt, verloren 0,0212 Grm. = 0,56 pC. HO.

Da ich beim Erhitzen im Glasrohre stets eine geringe Menge eines weifsen Sublimats bemerkte, der nicht metallisches Quecksilber sein konnte, kam ich auf den Gedanken, dafs es Quecksilberchlorür oder -Chlorid sein möchte. Letzteres war es nicht, weil es sich weder in Wasser noch in Säuren löste. Da sich durch Silberlösung in der salpetersauren Lösung des ausgewaschenen Oxydes kein Chlor nachweisen läfst *), so wurden zur Nachweisung desselben :

5) 1,9280 Grm. mit chemisch reinem trockenem kohlensaurem Natron im Platintiegel geglüht, und nach dem Glühen im Rückstand durch Silberlösung ein Niederschlag von 0,0144 Grm. AgCl erhalten, entsprechend 0,00356 Grm. oder 0,18 pC. Cl.
6) 1,3924 Grm. wurden zur Nachweisung eines vermutheten Kaligehaltes in Salpetersäure gelöst, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt; das Gewicht des HgS betrug 1,4842 Grm., entsprechend 1,3818 Grm. oder 99,24 pC. HgO. Das Filtrat wurde unter Zusatz weniger Tropfen Schwefelsäure zur Trockne abgedampft und geglüht; das Gewicht des Rückstandes ($KO.SO^3$) betrug 0,0037 Grm., entsprechend 0,0020 Grm. = 0,14 pC. KO.

Nehmen wir für den Wassergehalt das Mittel aus den vier ersten Analysen = 0,52 an, so würde die Zusammensetzung des von mir untersuchten gelben Quecksilberoxydes gewesen sein :

---

*) Diese Annalen XLI, 317.

HgO	98,93
HgCl	0,39
KCl	0,22
KO	0,52
	100,06.

Hiermit scheint mir aber auch bewiesen, dafs Schaffner einen anderen Körper als Quecksilberoxyd unter Händen gehabt haben müsse, und dafs der durch die festen Alkalien aus Oxydlösungen gefällte gelbe Körper kein Hydrat, sondern im Wesentlichen wasserfreies Oxyd ist, dem jedoch selbst durch das andauerndste Auswaschen kleine Mengen anderer Körper nicht entzogen werden können.

Privatlaboratorium zu Halle, im October 1862.

Ueber das Verhalten des Benzophenons gegen freiwerdenden Wasserstoff;

von *Ed. Linnemann.*

Das von Friedel entdeckte Verhalten des Acetons gegen freiwerdenden Wasserstoff *) ist mit der durch die Synthese des Acetons **) bekräftigten Ansicht über seine Constitution so wenig verständlich, dafs es zunächst von Interesse war, zu wissen, ob andere Ketone ein Aehnliches ergeben würden.

*) Friedel, diese Annalen CXXIV, 324.

**) Freund, diese Annalen CXVIII, 1.

Da von Friedel über beabsichtigte Versuche in diesem Sinne bis jetzt nichts bekannt wurde, erlaube ich mir das Resultat einer von mir bis jetzt angestellten Probe mitzutheilen.

Es wurde aus dem Rohproduct von der Destillation des benzoësauren Kalks mit Kalk und von der Destillation des benzoësauren Kalks mit essigsaurem Kalk die Fraction 290 bis 325° abgeschieden, und diese, gelöst in wässerigem Alkohol, mit Natriumamalgam behandelt. Es findet unter Erhitzung eine lebhafte Reaction statt und es entwickelt sich fast gar kein Wasserstoffgas. Wird die Flüssigkeit zu stark alkalisch und dickflüssig, so wirkt das Amalgam nur noch sehr langsam ein; man hat aus diesem Grunde das Natron wie folgt entfernt und die Substanz mehrmals von Neuem mit Natriumamalgam behandelt. Man neutralisirt mit Schwefelsäure, filtrirt vom ausgeschiedenen Salz ab, wascht dieses mit Alkohol, dann mit Aether und vereinigt die Flüssigkeiten. Man setzt hierauf so viel Wasser zu, dafs eine milchige Trübung entsteht, und zieht mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aethers bleibt die Substanz frei von Natron. Diese wird wieder in wässerigem Alkohol gelöst und so lange mit Natriumamalgam behandelt, bis sich längere Zeit freies Wasserstoffgas entwickelt hat. Schliefslich zieht man die Substanz wieder mit Aether aus, schüttelt die ätherische Lösung noch tüchtig mit Wasser, um allen Alkohol zu entfernen, und verdunstet an der Luft. Man erhält so als Verdunstungsrückstand eine gelb gefärbte Flüssigkeit, die beim längeren Stehen von selbst fest wird, beim Berühren aber jedesmal sofort erstarrt. Diese wird durch mehrmaliges Auflösen in Aether und Auspressen der erstarrten Masse farblos erhalten. Aus siedendem Benzol läfst sich die Substanz mit Mutterlauge krystallisiren und wurde so rein erhalten.

Die Elementaranalyse, welche wegen der gleichzeitigen Flüchtigkeit und Schwerverbrennlichkeit der Substanz mit Schwierigkeiten verknüpft ist, gab nachfolgende Resultate :

1) 0,0966 Grm., mit gekörntem CuO und O verbrannt, gaben 0,2973 Grm. CO_2 und 0,0689 Grm. HO.

2) 0,1500 Grm., mit einem Gemenge von CrO_3, KaO und ClO_5, KaO und vorgelegtem körnigem CuO verbrannt, gaben 0,4616 Grm. CO_2 und 0,1035 Grm. HO.

3) 0,1504 Grm., wie 2) verbrannt, gaben 0,4622 Grm. CO_2 und 0,1056 Grm. HO.

4) 0,1409 Grm., wie 2) verbrannt, gaben 0,4320 Grm. CO_2 und 0,0968 Grm. HO.

1) und 2) waren aus Benzol; 3) und 4) aus Aether krystallisirt.

Aus diesen Zahlen leitet sich ab :

	Gefunden :			
	1)	2)	3)	4)
C	83,93	83,92	83,89	83,61
H	7,92	7,66	7,80	7,63.

Berechnet für :

Benzophenon :			Benzophenon + 2 H_2 :		
C_{13}	156	85,72	C_{13}	156	83,87
H_{10}	10	5,49	H_{14}	14	7,52
Θ	16	8,79	Θ	16	8,61
	182			186.	

Das Benzophenon verbindet sich demnach mit 2 Moleculen Wasserstoff und liefert einen Körper von der Zusammensetzung $C_{13}H_{14}\Theta$, welchen ich einstweilen als *Benzhydrol* bezeichne.

Das Benzhydrol ist unlöslich in kaltem Wasser; siedendes Wasser löst nur wenig davon auf, was sich bei 80 bis 90° schon wieder als Trübung abscheidet; Alkohol, Aether und Benzol lösen es dagegen in allen Verhältnissen, und in Aetherdampf zerfliefst es sogar. Obgleich in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur sehr löslich, läfst es sich doch aus einer heifs übersättigten Lösung beim Abkühlen aus einer Mutterlauge krystallisirt erhalten. So gewonnen stellt das

Benzhydrol blendend weifse, seideglänzende Nadeln dar. Es besitzt einen ganz schwach erstickenden Geruch, ähnlich wie fein zertheilte Stearinsäure, und fühlt sich wie diese fettig an. Das Benzhydrol schmilzt bei 67,5° zu einer farblosen Flüssigkeit, die oft lange unter ihrem Schmelzpunkt flüssig bleibt, beim Berühren mit einem spitzigen Körper aber wieder augenblicklich fest wird. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt destillirt es bei 296 bis 297° ohne Zersetzung als farblose Flüssigkeit, und ist auch schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, indem es über Schwefelsäure unter eine Glocke gestellt die Säure stark roth färbt.

Das Benzhydrol scheint sich nach einem vorläufigen Versuch wie ein einatomiger Alkohol von der Formel :

$$\left.\begin{matrix} C_{13}H_{13} \\ H \end{matrix}\right\}O \; ; \qquad \left.\begin{matrix} C_nH_{2n-13} \\ H \end{matrix}\right\}O$$

zu verhalten, und es würde sich demnach bei ihm, im Vergleich mit allen übrigen einatomigen Alkoholen, der Kohlenstoff in der gröfsten Verdichtung befinden.

Bis jetzt wurde nur der Benzoësäureäther erhalten. Es wurde Benzhydrol mit seinem Gewicht Benzoësäure 24 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, und die taigige Masse, nachdem sie mit Alkohol von 90° angerührt worden, mit einem Ueberschufs gesättigter Sodalösung versetzt, mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung der Benzoësäureverbindung mit Sodalösung und Wasser geschüttelt und schliefslich verdunstet. Als Verdunstungsrückstand bleibt ein braunes Oel zurück, welches nach einiger Zeit erstarrt.

Wird das erstarrte Oel in seinem gleichen Volum kochendem Alkohol gelöst, so scheidet sich bei langsamem Abkühlen ein grofser Theil des Benzoëäthers wieder aus, und zwar, so lange die Lösung noch warm ist, in Form von Oeltröpfchen, die allen Farbstoff mit sich nehmen. Werden, nach Entfernung der ersten Antheile, die ausfallenden Tropfen

farblos, so giebt man noch etwas Alkohol zu und läfst das Ganze über Schwefelsäure verdunsten.

Der Benzoëäther wird so in kleinen, harten, glänzenden Krystallen erhalten, die sich unter dem Mikroscop als farblose, durchscheinende Würfel präsentiren.

Die Verbrennung des benzoësauren Benzhydrols ergab folgende Resultate :

0,1640 Grm. gaben 0,4957 Grm. CO_2 und 0,0963 Grm. HO.

Berechnet für : $\left.\begin{matrix}C_{13}H_{13}\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$			Gefunden
C_{20}	240	82,75	82,43
H_{18}	18	6,20	6,52
O_2	32	11,05	—
	290.		

Der benzoësaure Benzhydroläther schmilzt bei 79 bis 80°. Mit weingeistigem Kali zerlegt er sich schon bei 100° wieder in Benzoësäure und Benzhydrol.

Versuche, mit Eisessig und Stearinsäure ähnliche Verbindungen zu erhalten, gaben nicht das gewünschte Resultat, und was bis jetzt an diesen Mittheilungen noch unvollständig ist, hoffe ich bald vervollständigen zu können.

Es ist wahrscheinlich, dafs den Ketonen allgemein die Eigenschaft zukommt, sich mit Wasserstoff verbinden zu können. Und eben für diese Eigenschaft wäre ein Verständnifs zu suchen.

Denken wir zunächst den für die Betrachtung einfacheren Fall der Ueberführung des Acetons in Propylalkohol, so ist uns diese Ueberführung, so lang das Aceton „Acetylmethylür" ist, unbegreiflich und undenkbar.

Nimmt man aber an, dafs sich das Aceton gegen Natriumamalgam wie ein anderer, mit ihm selbst isomerer Körper verhalte und diesen während eines Augenblickes der Reaction

wirklich darstellt, so fällt das Verständnifs zu dieser Umwandlung nicht schwer.

Das Aceton ist erstlich isomer mit Propylaldehyd, und würde Natriumamalgam zunächst die Umwandlung des Acetons in diesen Aldehyd bewirken, so wäre die weitere Entstehung des Propylalkohols schon nicht mehr ohne Analogie; denn Wurtz hat die Umwandlung des Acetaldehyds *) und Friedel die Umwandlung des Valeraldehyds **) und Benzaldehyds in die entsprechenden Alkohole nachgewiesen.

Im Propylaldehyd als „Propylylhydrür" sind aber eben so sicher alle wirkende Verwandtschaftskräfte der Atome gegenseitig gebunden, wie im Aceton als „Acetylmethylür", und eine Möglichkeit der Umwandlung des ersteren, durch directe Aufnahme von einem Molecul Wasserstoff in Propylalkohol, ist eben so wenig ersichtlich.

Aceton und Propylaldehyd sind aber beide wieder isomer mit „Allylalkohol", einem Körper, für welchen Kekulé ***) die Ueberführung in Propylalkohol vermuthweise vorausgesehen hat, weil er sich zu diesem Alkohol wie die Fumarsäure zur Bernsteinsäure verhält, und für welchen Allylalkohol wir den Grund zu einer solchen Umwandlung in der Anordnung seiner Kohlenstoffatome finden.

Wir hätten also die drei Isomeren :

Propylaldehyd	Aceton	Allylalkohol
$\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O,$

welche sich gegen Natriumamalgam sämmtlich wie ein und derselbe Körper verhalten würden. Leider liegen für den Propylaldehyd und den Allylalkohol keine directen Versuche

*) Compt. rend. LIV, 915 (diese Annalen CXXIII, 140).

**) Compt. rend. LV, 53 (diese Annalen CXXIV, 324).

***) Diese Annalen Suppl. I, 138.

über ihr Verhalten gegen freiwerdenden Wasserstoff vor, und wir müssen uns einstweilen für diese Betrachtungen mit Wahrscheinlichkeitsgründen begnügen.

Diese Wahrscheinlichkeit für ein gleiches Verhalten des Acetons und des Allylalkohols gegen freiwerdenden Wasserstoff noch zu vermehren, läfst sich das gleichartige Verhalten beider Körper gegen Brom anführen, und wenn die dahin bezüglichen Versuche bis jetzt auch noch nicht genügend abgerundet sind, so eignen sie sich gleichwohl, hier zu secundiren.

Das Aceton geht unter heftigem Erwärmen eine Verbindung mit Brom ein. Läfst man beide Körper eiskalt unter beständigem Abkühlen tropfenweis zu einander treten, so nimmt ein Molecul Aceton ein Molecul Brom auf, indem eine farblose Flüssigkeit entsteht, die, wenn die Verbindung beider Körper langsam ausgeführt worden, nur sehr wenig Bromwasserstoff entwickelt. Versucht man, die entstandene Verbindung zu destilliren, so entweichen Massen von Bromwasserstoff und es destillirt eine heftig wie Acroleïn riechende Flüssigkeit *).

Der Allylalkohol **) verhält sich in allen Stücken gerade so, wie hier vom Aceton mitgetheilt wurde.

Mit der Annahme, das Aceton verhalte sich gegen Natriumamalgam wie Allylalkohol, ist die Entstehung des Propylalkohols erklärlich. Denn der Allylalkohol enthält das Radical C_3H_5, welches einatomig und dreiatomig sein kann.

*) Aller Wahrscheinlichkeit nach zersetzt sich die aus Aceton und Brom entstehende Verbindung in Bromwasserstoff und bromwasserstoffsaures Acroleïn. — Mit einem Ueberschufs von feuchtem Silberoxyd behandelt lieferte die frisch bereitete Verbindung das Silbersalz einer Säure, die ich nach ihren Eigenschaften einstweilen für Acrylsäure halte.

**) Kekulé, diese Annalen Suppl. I, 138.

Dieser Uebergang mag hier nur einen Augenblick dauern, indem sogleich zwei Verwandtschaftseinheiten des dreiatomigen C_3H_5 durch zwei Atome Wasserstoff gesättigt werden und so das wiederum einatomige Radical C_3H_7 entsteht.

Die Annahme, ein Körper verwandle sich während einer Reaction durch Umlagerung der Atome im Molecul in einen anderen mit ihm isomeren Körper, dem die eigentliche Veränderung alsdann wiederfährt, ist alt und schon oft mit Vortheil gebraucht. Ja man hat diese Betrachtung auch schon gerade auf das Aceton angewandt und diesem nach dem Verhalten bei einigen Reactionen die Formel :

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

gegeben. Wenn ich hier noch eingehender zu begründen suchte, dafs dieses $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$ dann auch wirklich Allylalkohol ist, so haben die vorliegenden Untersuchungen über Aceton und sein Isomeres eigentlich schon Beweise genug dazu geboten, durch die identischen Derivate beider Körper.

Vom Aceton derivirt ein Chlorid von der Formel : C_3H_5, Cl, welches identisch ist mit Monochlorpropylen *), und wenn das Chlorallyl bis jetzt auch nicht aus Allylalkohol dargestellt ist, so wissen wir doch nach den Erfahrungen, die wir am Jodallyl und Bromallyl gemacht, dafs das Chlorallyl identisch mit Monochlorpropylen sein wird.

Das Aceton giebt mit glühendem Natronkalk Ameisensäure und Essigsäure; der Allylalkohol würde dieselben beiden Säuren liefern, insofern, als die zuerst gebildete Acrylsäure unter jenen Umständen ja in Beide zerfällt.

Das Aceton liefert endlich ein einfach-gechlortes und einfach-gebromtes Substitutionsproduct, deren Siedepunkte

*) Friedel, diese Annalen CXII, 236.

so nahe an den Siedepunkten des Epichlor- und des Epibromhydrins liegen, dafs diese offenbar identisch sind.

	Siedepunkt		Siedepunkt
Monochloraceton	117°	Monobromaceton	140-145°
Epichlorhydrin	118-119°	Epibromhydrin	138-140°.

Es dürfte nicht schwer sein, das Monochloraceton als Mittelglied benutzt, vom Aceton zum Glycerin und zu dem mit Aceton isomeren Allylalkohol zu gelangen.

Carlsruhe, den 24. November 1862.

Ueber die unterbromige Säure;

von *William Dancer.*

(Inaugural-Dissertation für die Dalton Scholarship in Owen's College, Manchester, 1862.)

Balard führt in seiner Originalabhandlung über das Brom *) an, dafs, wenn man dasselbe mit den Alkalien oder alkalischen Erden zusammenbringe, die Farbe und der Geruch desselben verschwinden, ohne dafs Sauerstoff frei werde, dafs aber durch verdünnte Säure das Brom aus dieser Lösung frei werde, und zieht hieraus den Schlufs, dafs sich hierbei dem s. g. Chlorkalk und Chlornatron analoge Verbindungen bilden.

Später haben besonders Löwig **), Fritzsche ***) und Gay-Lussac †) über diesen Gegenstand weiter ge-

*) Ann. chim. phys. XXXII, 337.

**) Pogg. Ann. XIV, 485.

***) Journ. f. pract. Chem. XXIV, 291.

†) Compt. rend. XIV, 951.

arbeitet und fanden, dafs diese Verbindungen auf organische Farbstoffe bleichend wirken. Gay-Lussac liefs Brom auf trockenes Quecksilberoxyd wirken und erhielt dabei ein farbloses Gas, das er für ein der unterchlorigen Säure entsprechendes Oxyd des Broms hielt; Pelouze zeigte jedoch, dafs dabei nur Sauerstoff frei wird.

Hierauf beschränkte sich bisher unsere ganze Kenntnifs über die unterbromige Säure, so dafs Berzelius selbst die Existenz dieser Verbindung in Zweifel zog.

Auf den Rath des Herrn Prof. Roscoe unternahm ich eine Untersuchung über diesen Gegenstand. Es gelang mir, die reine unterbromige Säure in wässeriger Lösung zu erhalten und ihre Zusammensetzung und ihre Haupteigenschaften zu bestimmen; dagegen versuchte ich vergeblich die wasserfreie Verbindung darzustellen, da dieselbe so unbeständig ist, dafs sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in Sauerstoff und Brom zerfällt.

Das Brom, das ich zu den folgenden Versuchen verwandte, wurde getrocknet und rectificirt, und der erste Theil des Destillats für sich aufgefangen. Folgende Analysen zeigen, dafs dasselbe frei von Chlor war.

1) 2,3345 Grm. Brom wurden vermittelst schwefliger Säure in Bromwasserstoff übergeführt und als Bromsilber gefällt. Man erhielt 5,4860 Grm. BrAg statt der berechneten Menge von 5,4870.

2) Ueber 2,294 Grm. so erhaltenes Bromsilber wurde so lange Chlor geleitet, bis das Gewicht sich nicht mehr änderte; es wurden 1,755 Grm. Chlorsilber erhalten statt der berechneten Menge von 1,751.

I. *Einwirkung des Broms auf die Alkalien und alkalischen Erden.*

Wenn man Brom mit einer starken Kalilauge zusammenbringt, so verschwindet bekanntlich Farbe und Geruch des-

selben; die Lösung besitzt aber keine bleichenden Eigenschaften; sie enthält Bromkalium und bromsaures Kalium. Wendet man aber eine verdünnte Kalilösung an, so erhält man eine Flüssigkeit, die organische Farbstoffe bleicht. Wird diese letztere Lösung der Destillation unterworfen, so erhält man ein Destillat, das weder bleichend wirkt, noch eine Bromverbindung enthält.

Mit Lösungen der kohlensauren Alkalien giebt Brom unter Entwickelung von Kohlensäure eine gelb gefärbte Flüssigkeit, die bleichend wirkt; wird diese Lösung der Luft ausgesetzt oder auf 30° erhitzt, so wird sie unter Entwickelung von Brom farblos und bleicht dann nicht mehr.

Eine Lösung von phosphorsaurem Natron verhält sich ähnlich; man erhält eine gelbgefärbte, bleichend wirkende Flüssigkeit, aus der beim Erwärmen oder bei der Destillation in luftverdünntem Raume Brom frei wird.

Läfst man Chlor auf eine Lösung von Kochsalz wirken, so bildet sich bekanntlich unterchlorige Säure: auf Brom dagegen übt Kochsalzlösung keine Einwirkung aus.

Brom wird von festem Kalkhydrat absorbirt; man erhält ein rothbraunes Pulver, das auf Zusatz von Wasser weifs wird; dasselbe besitzt einen dem Chlorkalk ähnlichen Geruch und bleicht organische Farbstoffe; durch Filtration der Flüssigkeit erhält man eine schwach gelb gefärbte Lösung, die selbst in sehr verdünntem Zustande durch schwache Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure unter Freiwerden von Brom zersetzt wird, sich also verschieden von einer Chlorkalklösung verhält.

Leitet man Kohlensäure in die concentrirte Lösung von unterbromigsaurem Calcium, so wird ebenfalls Brom frei; nimmt man aber die Lösung sehr verdünnt und leitet man die Kohlensäure langsam ein, so erhält man, wenn man die Flüssigkeit im luftverdünnten Raume destillirt, ein Destillat,

das neben freiem Brom unterbromige Säure enthält. Barythydrat verhält sich dem Kalkhydrat Brom gegenüber ähnlich; man erhält eine Verbindung, welche bleichende Eigenschaften besitzt und von Kohlensäure unter Freiwerden von Brom zersetzt wird.

II. *Einwirkung von Brom auf eine Lösung von salpetersaurem Silber.*

Wenn man Bromwasser mit einer Lösung von salpetersaurem Silber schüttelt, so verschwindet die Farbe des Broms und die Flüssigkeit bleicht organische Farbstoffe (Spiller)*). Wird diese Flüssigkeit destillirt, so enthält der erste Theil des Destillates viel freies Brom; die späteren Destillate haben eine strohgelbe Farbe und wirken kräftig bleichend.

Unternimmt man aber die Destillation im luftverdünnten Raume bei einem Druck von 50 MM. Quecksilberhöhe, wo der Siedepunkt der Flüssigkeit bei 40° liegt, so tritt kein freies Brom auf. Das Destillat besitzt eine Strohfarbe, saure Reaction und wirkt stark bleichend; so wie der Siedepunkt über 60° steigt, tritt Zersetzung unter Entwickelung von Brom ein.

Die Analyse dieser Flüssigkeit wurde nach der Methode von Calvert und Davis ausgeführt**).

50 CC. wurden mit einem Ueberschufs einer frisch bereiteten Lösung von schwefliger Säure versetzt, der Ueberschufs an letzterer durch Kochen entfernt, der gebildete Bromwasserstoff als Bromsilber und die Schwefelsäure als Baryumsalz bestimmt.

1) 50 CC. der Lösung gaben 0,402 $BaSO_4$ und 0,324 AgBr.
2) 50 „ „ „ „ 0,222 „ „ 0,183 „
3) 50 „ „ „ „ 0,417 „ „ 0,321 „
4) 50 „ „ „ „ 0,389 „ „ 0,323 „

*) Chem. News I, 38.

**) Chem. Soc. Quart. Journ. XI, 193.

Hieraus ergiebt sich, dafs das Gewichtsverhältnifs zwischen Brom und Sauerstoff nahe wie 8 zu 80 ist, wie folgende Berechnung zeigt :

	Berechnet		Gefunden			
			1)	2)	3)	4)
Br	80	90,91	90,90	91,07	90,53	91,13
O	8	9,09	9,10	8,93	9,47	8,87
	88	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die folgenden Versuche wurden ausgeführt, um sich zu überzeugen, ob bei dieser Bildung der unterbromigen Säure die Hälfte des Broms in diese Verbindung übergeführt wird.

Es wurden zwei gleiche Volumina desselben Bromwassers genommen, in dem einen das Brom durch schweflige Säure in Bromwasserstoff verwandelt und als Bromsilber gefällt, während die andere Menge des Bromwassers direct mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt wurde.

I. Die Lösung mit schwefliger Säure behandelt gab 1,206 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,513 Brom.

Die zweite Lösung direct gefällt gab 0,647 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,275 Brom.

Hiernach hätten sich 46,4 pC. des angewandten Broms in unterbromige Säure verwandelt.

II. Die Lösung mit schwefliger Säure behandelt gab 1,618 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,6885 Brom.

Die Lösung direct gefällt gab 0,957 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,4072 Brom.

Es hatten sich also 40,88 pC. unterbromige Säure gebildet.

III. Die Lösung mit schwefliger Säure behandelt gab 1,205 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,5126 Brom.

Die direct gefällte Lösung gab 0,642 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,273 Brom,

oder 46,7 pC. des Broms waren als unterbromige Säure vorhanden.

Versetzt man eine Lösung von unterbromiger Säure mit salpetersaurem Silber, so tritt langsame Zersetzung unter Ausscheidung von Bromsilber ein, woraus sich der in den direct gefällten Lösungen gefundene Ueberschufs an Brom erklärt und woraus sich ferner ergiebt, dafs bei der Einwirkung einer Lösung von salpetersaurem Silber die Hälfte des Broms in unterbromige Säure verwandelt wird.

Versucht man die so erhaltene Lösung über 60° zu destilliren, so tritt Zersetzung ein; Bromdämpfe treten auf und Bromsäure wird gebildet, die das überschüssige salpetersaure Silber zersetzt, unter Ausscheidung von bromsaurem Silber in schwerlöslichen nadelförmigen Krystallen.

III. *Einwirkung des Bromwassers auf Quecksilberoxyd.*

Bromwasser verliert beim Schütteln mit Quecksilberoxyd seine Farbe und man erhält eine gelbliche Lösung, die den eigenthümlichen Geruch der unterbromigen Säure besitzt, organische Farbstoffe bleicht und sich im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung destilliren läfst. Fügt man zu dieser Flüssigkeit wiederholt mehr Brom und Quecksilberoxyd, so erhält man eine mehr concentrirte Lösung von unterbromiger Säure. Bei der Analyse ergaben 100 CC. einer so dargestellten Lösung einen Gehalt von 6,21 Brom, das als unterbromige Säure darin erhalten war. Diese concentrirte Lösung wird aber schon beim Erwärmen unter 30° zersetzt und läfst sich demnach nicht durch Destillation rein erhalten; aber auch verdünnte Lösungen von unterbromiger Säure werden bei der Destillation im luftverdünnten Raume unter Bildung von Bromsäure theilweise zersetzt. So enthielten 1000 CC. des angewandten Bromwassers 10,44 Brom; mit Quecksilberoxyd geschüttelt und destillirt wurde eine Flüssigkeit erhalten, die nur 2,818 Brom in der Gestalt von unterbromiger Säure enthielt. Bei der Destillation der wäs-

serigen Lösung von unterbromiger Säure geht zuerst eine concentrirtere Lösung über, die folgenden Destillate werden schwächer und schwächer, wie die folgenden Bestimmungen zeigen :

1) 1000 CC. Bromwasser, enthaltend 16,88 Brom, wurden mit Quecksilberoxyd geschüttelt und die klare Flüssigkeit im luftverdünnten Raume unter einem Druck von 40 MM. destillirt; die Flüssigkeit siedete bei 30°. Vom Destillate wurden je 100 CC. für sich aufgefangen und analysirt.

Die ersten 100 CC. enthielten 0,736 Brom.
„ zweiten „ „ „ 0,560 „
„ dritten „ „ „ 0,404 „
„ vierten „ „ „ 0,304 „
„ fünften „ „ „ 0,244 „
„ sechsten „ „ „ 0,174 „
„ siebenten „ „ „ 0,156 „
„ achten „ „ „ 0,080 „

2) 1000 CC. Bromwasser, enthaltend 10,00 Brom, wurden auf gleiche Weise behandelt und folgende Resultate erhalten :

Die ersten 100 CC. enthielten 0,416 Brom.
„ zweiten „ „ „ 0,404 „
„ dritten „ „ „ 0,240 „
„ vierten „ „ „ 0,124 „
Mittel aus dem fünften, sechsten und siebenten 0,113 „
Die achten 100 CC. enthielten 0,024 „

Um die Gesammtmenge des Broms, das durch Quecksilberoxyd in unterbromige Säure übergeführt wird, zu bestimmen, wurden 25 CC. Bromwasser, die 0,2537 Brom enthielten, mit einem Ueberschusse von Quecksilberoxyd geschüttelt und in der filtrirten Lösung das Quecksilber als Schwefelquecksilber bestimmt. Es wurden 0,211 vom letzten erhalten, entsprechend 0,1455 Brom.

100 CC. Bromwasser, die 1,797 Brom enthielten, gaben auf dieselbe Weise behandelt 1,6365 Schwefelquecksilber, entsprechend 1,128 Brom. — Im ersten Falle wurden also

42,64 pC. der gesammten Brommenge in unterbromige Säure verwandelt und im zweiten Falle 37,22 pC. Es ist aber wohl möglich, dafs die Lösung lösliches unterbromigsaures Quecksilber enthält; diese Annahme erklärt wenigstens den gefundenen Ueberschufs an Quecksilber.

Die grofse Unbeständigkeit der wässerigen unterbromigen Säure bei gewöhnlicher Temperatur zeigt sich deutlich in dem Verhalten von Brom gegen Silberoxyd. Schüttelt man Bromwasser mit einem Ueberschufs von Silberoxyd, bis die Farbe des Broms verschwunden ist, und gieſst die Flüssigkeit schnell vom Bodensatze ab, so enthält dieselbe unterbromige Säure; bringt man aber eine verdünnte Lösung von unterbromiger Säure mit Silberoxyd zusammen, so fängt nach kurzer Zeit eine Sauerstoffentwickelung an, die Flüssigkeit wird farblos, verliert ihr Bleichvermögen und es bildet sich Bromsilber; die unzersetzte Lösung scheint unterbromigsaures Silber zu enthalten, indem sich aus der klar abgegossenen Lösung nach einiger Zeit Bromsilber abscheidet.

IV. *Wirkung von Brom auf trockenes Quecksilberoxyd.*

Bringt man Brom mit überschüssigem trockenem Quecksilberoxyd zusammen, so erhitzt sich das Gemisch stark. Erhitzt man beide in zugeschmolzenen Glasröhren bis 100°, so verschwindet das Brom bald und man erhält ein nach Chlorkalk riechendes Pulver, das mit Wasser befeuchtet bleichende Eigenschaften besitzt. Wendet man aber einen Ueberschufs von Brom an, so bildet sich eine feste Masse, die nicht bleichend wirkt. In beiden Fällen wird eine grofse Menge von Sauerstoff frei, so dafs die Röhren beim Oeffnen gewöhnlich zerschmettert werden.

Die im ersten Falle gebildete Verbindung wurde auf folgende Weise analysirt :

a) 1,1295 Grm. wurden in Salpetersäure gelöst und das Brom mit salpetersaurem Silber gefällt; man erhielt 0,7195 Grm. Bromsilber, entsprechend 27,11 pC. Brom.

b) 1,1335 Grm. in Salzsäure gelöst gaben durch Fällung mit Schwefelwasserstoff 0,8975 Grm. Schwefelquecksilber, entsprechend 68,28 pC. Quecksilber.

c) 0,9575 Grm. wurden in eine Verbrennungsröhre gebracht, deren hinteres Ende zugeschmolzen war und kohlensaures Manganoxydul enthielt. Nachdem durch Erhitzen des letzteren alle Luft verdrängt und durch Kohlensäure ersetzt war, wurde die angewandte Substanz erhitzt und der sich entwickelnde Sauerstoff über Quecksilber aufgefangen; der in der Röhre zurückbleibende Sauerstoff wurde durch Kohlensäure verdrängt, die Kohlensäure im Gasgemisch durch Kalilauge entfernt und der Sauerstoff in ein calibrirtes Eudiometer übergeführt und, nachdem durch eine eingeführte Kalikugel die letzten Spuren von Kohlensäure entfernt worden waren, genau gemessen.

Es wurden 256 CC. Sauerstoff (auf 760 MM. Barometerstand und 0° reducirt) erhalten oder 3,84 pC.

Aus diesen Resultaten wurde der Gehalt an Quecksilberbromid, Quecksilberoxyd und unterbromigsaurem Quecksilber vermittelst folgender Formeln berechnet:

Es sei x der Procentgehalt an Quecksilberbromid.

Es sei y der Procentgehalt an Quecksilberoxyd.

Es sei z der Procentgehalt an unterbromigsaurem Quecksilber.

1) $\frac{100}{180}\,x + \frac{100}{108}\,y + \frac{100}{196}\,z = 68{,}28.$

2) $\frac{80}{180}\,x + \frac{80}{196}\,z = 27{,}11.$

3) $\frac{8}{108}\,y + \frac{16}{196}\,z = 3{,}84.$

Hieraus findet man:

x	48,62 pC.	HgBr
y	37,06 pC.	HgO
z	13,48 pC.	$HgBrO_2$
	99,16.	

Substanz von einer anderen Bereitung wurde auf die nämliche Weise analysirt und folgende Ergebnisse erhalten:

a) 0,869 Grm. gaben 0,3735 BrAg = 18,29 pC. Br.
b) 0,871 „ „ 0,7545 HgS = 74,64 „ Hg.
c) 1,688 „ „ 588,3 CC. O = 5,00 „ O.

Durch Einführung dieser Zahlen in die obigen Formeln erhält man :

31,50 pC.	HgBr
55,89 „	HgO
10,54 „	$HgBrO_2$
97,93.	

Die oben erwähnte harte feste Masse wurde vom anhängenden Pulver befreit und analysirt. Wie die folgende Analyse zeigt, war dieselbe ein Gemisch von Quecksilberoxyd mit Quecksilberbromid, das letztere das erstere umhüllend, und das unterbromige Salz war darin entweder durch starke Wärmeentwickelung, oder durch einen Ueberschufs von Brom zerstört worden.

a) 1,8365 Grm. Substanz gaben 1,032 Bromsilber, entsprechend 23,92 pC. Brom.
b) 1,644 Grm. Substanz gaben 1,389 Schwefelquecksilber, entsprechend 72,85 pC. Quecksilber.
c) 1,782 Grm. Substanz gaben 399,5 CC. Sauerstoff oder 3,22 pC.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

HgBr	56,25
HgO	46,36
	102,61.

V. *Versuche, wasserfreie unterbromige Säure darzustellen.*

Alle Methoden, die zur Darstellung der wasserfreien unterchlorigen Säure angewandt werden, geben bei Anwendung von Brom keine unterbromige Säure.

Bringt man trockenes Quecksilberoxyd mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° oder bei — 18° zusammen, so erhält man Quecksilberbromid unter Freiwerden von Sauerstoff.

Wendet man feuchtes Quecksilberoxyd an, so bildet sich zwar unterbromige Säure, aber dieselbe bleibt mit dem Wasser verbunden, und erwärmt man bis 30°, so zerfällt sie in Brom und Bromsäure.

Balard isolirte die unterchlorige Säure aus der wässerigen Lösung, indem er dieselbe über Quecksilber abgesperrt mit salpetersaurem Calcium zusammenbrachte; diese Methode läfst sich nicht für unterbromige Säure anwenden, da dieselbe mit Quecksilber zusammengebracht Quecksilberbromid unter Freiwerden von Sauerstoff bildet.

Die freiwillige Zersetzung der wasserfreien unterbromigen Säure bei gewöhnlicher Temperatur wurde folgendermafsen nachgewiesen :

Zu 6 Unzen Wasser wurde etwas Brom und ein grofser Ueberschufs von Quecksilberoxyd gesetzt und geschüttelt, bis die Farbe des Broms verschwunden war, dann eine neue Portion Brom hinzugefügt und damit unter zuweiligem Zusatze von Quecksilberoxyd fortgefahren, bis 5 Unzen Brom in Lösung waren. Mit dieser concentrirten Lösung von unterbromiger Säure wurde ein Kölbchen gefüllt und dasselbe vermittelst einer Caoutchoucröhre, die ein Bunsen'sches Ventil enthielt, mit einer starken, an beiden Enden offenen Glasröhre verbunden, die in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasen war. Nachdem aus Röhre und Kugel die Luft ausgepumpt worden, wurde das offene Ende zugeschmolzen. Beim Oeffnen des Ventils füllte sich die Kugel mit einem Gase von der Farbe des Broms; unter Wasser geöffnet trat keine Absorption ein.

Eine andere so gefüllte Kugel wurde unter Quecksilber geöffnet, welches ein wenig in der Röhre stieg, wobei das rückständige Gas farblos wurde; dasselbe wurde eudiometrisch untersucht mit den folgenden Ergebnissen :

I. Analyse des Gases, das sich unter vermindertem Drucke bei gewöhnlicher Temperatur entwickelte.

		Druck	Temp.	Volum bei 0° u. 760 MM.
Volum des angewandten Gases	206,5	332,5	18,5	80,63
Volum nach Zusatz von Wasserstoff . . .	311,9	488,5	14,8	165,9
Volum nach d. Explosion	246,2	362,0	12,6	107,3.

Das Gas ist also ein Gemisch von Luft mit 3,26 pC. Sauerstoff.

II. Analyse des Gases, das sich unter vermindertem Drucke bei 25° entwickelte.

		Druck	Temp.	Volum bei 0° u. 760 MM.
Volum des angewandten Gases	191,87	324,7	9,0	77,34
Volum nach Zusatz von Wasseratoff . . .	389,06	514,2	9,5	250,10
Volum nach d. Explosion	340,78	460,5	7,3	197,70.

Das Gas enthält hiernach einen Ueberschufs von 1,7 pC. Sauerstoff, und die unterbromige Säure, die sich aus der concentrirten Lösung entwickelt, zerfällt in Brom und Sauerstoff.

Löslichkeit des Broms in Wasser.

Zu den vorstehenden Versuchen füge ich noch folgende Bestimmungen über die Löslichkeit des Broms in Wasser von verschiedener Temperatur bei; die gegebenen Zahlen sind das Mittel aus mehreren Analysen :

	Temperatur des Wassers	Brom in 100 Theilen Bromwasser
1)	5° C.	3,600
2)	10° C.	3,327
3)	15° C.	3,226
4)	20° C.	3,208
5)	25° C.	3,167
6)	30° C.	3,126.

Aus diesen Zahlen wurde folgende Tabelle mittelst graphischer Interpretation abgeleitet :

Temp.	Brom in 100 Th. Bromwasser	Temp.	Brom in 100 Th. Bromwasser	Temp.	Brom in 100 Th. Bromwasser
5° C.	3,600	16° C.	3,228	27° C.	3,146
6 „	3,536	17 „	3,218	28 „	3,141
7 „	3,474	18 „	3,208	29 „	3,136
8 „	3,421	19 „	3,200	30 „	3,131.
9 „	3,376	20 „	3,192		
10 „	3,336	21 „	3,186		
11 „	3,313	22 „	3,179		
12 „	3,289	23 „	3,173		
13 „	3,269	24 „	3,166		
14 „	3,253	25 „	3,159		
15 „	3,236	26 „	3,151		

Manchester, im October 1862.

Ueber geschwefelte Harnstoffe;

von *Jeanjean* *).

Vor 15 Jahren hat Wurtz eine Reihe bemerkenswerther Verbindungen kennen gelehrt, welche er als *zusammengesetzte Harnstoffe* bezeichnete. Diese Verbindungen, welche in der That die allgemeinen Eigenschaften des Harnstoffs zeigen, lassen sich nach ihrer Zusammensetzung als gewöhnlicher Harnstoff betrachten, in welchem Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist, wodurch eine grofse Mannichfaltigkeit von Verbindungen möglich ist, ähnlich wie die bezüglich der Bildung von zusammengesetzten Ammoniaken stattfindende.

*) Compt. rend. LV, 330.

Man kennt bis jetzt nur eine ziemlich begrenzte Zahl von Verbindungen aus dieser Klasse, und Versuche, die Zahl zu vergröfsern, schienen mir von Interesse zu sein. In der That, wenn die Alkoholradicale Wasserstoff ersetzen können, läfst sich auch hoffen, den Sauerstoff durch Schwefel, den Stickstoff durch Phosphor oder Arsen zu ersetzen. Ich lege hier die ersten bei der Verfolgung dieser Betrachtungsweise erhaltenen Resultate vor.

Indem ich Ammoniak auf Schwefelcyanäthyl einwirken liefs, habe ich verschiedene Resultate erhalten, je nachdem dieses Alkali in gröfserer oder geringerer Menge, trocken oder bei Anwesenheit von Wasser angewendet wurde.

1) Wendet man gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit, im Ueberschufs im Verhältnifs zum Schwefelcyanäthyl, an, so bildet sich in der Kälte nach Verlauf von einigen Stunden, in der Wärme sofort, eine beträchtliche Menge schwarzer unkrystallisirbarer Producte, die den Azulminsubstanzen analog zu sein scheinen, welche man aus Cyanverbindungen häufig erhält.

2) Wendet man eine schwache Ammoniakflüssigkeit an, doch auch noch im Ueberschufs im Verhältnifs zum Schwefelcyanäthyl, so bilden sich zwei Verbindungen, eine feste, welche gelöst bleibt, und eine flüssige, die in der ammoniakalischen Flüssigkeit unlöslich ist. Der feste Körper ist gewöhnlicher Harnstoff, der flüssige ist Zweifach-Schwefeläthyl, und diese beiden Producte bilden sich entsprechend der Gleichung :

$$2\,C_6H_5NS_2 + 2\,NH_4O = 2\,C_4H_5S_2 + C_2N_2H_4 + C_2NONH_4O.$$

Die Flüssigkeit, aus welcher sich der Harnstoff abgeschieden hat, enthält ameisensaures Ammoniak, das durch Zersetzung des Cyanammoniums entstanden ist.

3) Läfst man wasserfreies Ammoniak auf Schwefelcyanäthyl einwirken, so erhält man eine kleine Menge eines festen

Körpers, dessen Zusammensetzung der Formel $C_6H_8N_2S_2$ entspricht, welche die des Aethylharnstoffs ist, in der der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist; es wäre diese Verbindung geschwefelter Aethylharnstoff. Die Analyse dieses Productes ergab :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	34,54	34,61
Wasserstoff	7,77	7,69
Stickstoff	26,9	26,98
Schwefel	31,0	30,77
		100,00.

Die geringe Menge dieses Productes, welche mir zur Verfolgung stand, hat mir noch nicht erlaubt, es vollständiger zu untersuchen, was ich demnächst zu thun gedenke.

Indem ich Aethylamin auf Schwefelcyanäthyl einwirken liefs, habe ich eine Verbindung erhalten, welche wahrscheinlich geschwefelter Diäthylharnstoff ist; aber ich habe sie noch nicht analysirt.

Durch Anwendung von Schwefelcyanmethyl an der Stelle von Schwefelcyanäthyl habe ich Verbindungen erhalten, welche den eben besprochenen analog sind, nämlich gewöhnlichen Harnstoff, Zweifach-Schwefelmethyl und ein krystallisirbares Product, das geschwefelter Methylharnstoff sein mufs.

Ich denke in Kürze den geschwefelten Amylharnstoff zu isoliren und die hier besprochenen Producte in genügender Menge zu erhalten, um eine vollständigere Untersuchung derselben auszuführen.

Ueber die Constitution des Erythrits;

von *V. de Luynes* *).

Der Erythrit (Erythromannit u. Erythroglucin), welcher aus der Umwandlung der Erythrinsäure hervorgeht und in mehreren Algen fertig gebildet enthalten ist, zeichnet sich durch die Schönheit seiner Krystalle und durch die Leichtigkeit aus, mit welcher er krystallisirt. Wenn seine Elementarzusammensetzung auch genau ermittelt werden konnte, so ist doch seine Formel noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Stenhouse nahm die Formel $C_{10}H_{13}O_{10}$ an, Strecker $C_{16}H_{20}O_{10}$ **), Gerhardt $C_{14}H_{16}O_{12}$ und betrachtete den Erythrit als homolog mit dem Mannit. Berthelot nahm die Formel $C_{12}H_{15}O_{12}$ an, bemerkte jedoch dabei, dafs die Formel $C_8H_{10}O_8$, welche das $^2/_3$fache der vorhergehenden ist, auch einige Wahrscheinlichkeit habe.

Die von mir ausgeführten Versuche bestätigen diese Ansicht. Erhitzt man nämlich den Erythrit mit einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoffsäure, so wird die letztere zersetzt, Jod scheidet sich ab, und zugleich mit Wasser und unzersetzter Jodwasserstoffsäure destillirt eine ölige Substanz, welche sich unten in der Vorlage ansammelt. Diese Substanz wurde von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mehrmals rectificirt, zur Beseitigung des überschüssigen Jods mit Kalilösung behandelt, und über Chlorcalcium getrocknet. — Die so erhaltene Flüssigkeit ist frisch bereitet farblos, färbt sich aber am Licht allmälig durch freiwerdendes Jod. Sie greift die Augen stark an; sie ist specifisch schwerer als Wasser;

*) Compt. rend. LV, 624.

**) Die von Strecker für den Erythrit (Erythroglucin) aufgestellte Formel ist $C_8H_{10}O_8$; vgl. diese Annalen LXVIII, 112. *D. R.*

sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und in Aether; sie siedet bei 120°. Sie ergab aufser den Eigenschaften auch die Zusammensetzung des Jodbutyls C_8H_9J :

gefunden : 25,8 pC. C; 5,5 pC. H; 69,2 pC. J;
berechnet : 26,1 „ „ 4,9 „ „ 69,0 „ „.

Die Formel des Erythrits ist somit $C_8H_{10}O_8$, was ihn als einen vieratomigen Alkohol betrachten lassen kann.

In neuerer Zeit haben Wanklyn und Erlenmeyer*) gezeigt, dafs der Mannit $C_{12}H_{14}O_{12}$ bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure Jodhexyl (Jodcaproyl) giebt. Der Erythrit steht also zur Butylreihe in ähnlichen Beziehungen, wie der Mannit der Hexylreihe.

Es wäre von Interesse, von dem aus Erythrit erhaltenen Jodbutyl aus die anderen Glieder der Butylreihe darzustellen,

---

*) Wanklyn und Erlenmeyer haben in einer vorläufigen Mittheilung (Proceedings of the London Royal Society XI, 447) Folgendes angegeben. Bei dem Erhitzen von Mannit — welcher als Hexylwasserstoff C_6H_{14} betrachtet werden kann, in dem 6 H durch 6 HO ersetzt sind — mit Jodwasserstoffsäure wird Jod frei und Jodhexyl $C_6H_{13}J$ geht über : $C_6H_8(HO)_6 + 11\ HJ = C_6H_{13}J + 6\ H_2O + 10\ J$. Durch Anwendung eines genügenden Ueberschusses von Jodwasserstoffsäure (100 CC. starker, bei 125° C. siedender Säure auf 8 Grm. Mannit) und Einleiten von Kohlensäuregas durch die heifse Flüssigkeit, um das Jodhexyl möglichst rasch aufser Berührung mit dem heifsen Jod zu bringen, wurden aus 96 Grm. Mannit 83 Grm. sehr reines Jodhexyl erhalten. Wenn das letztere mit Wasser und Silberoxyd digerirt wird, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, welche specifisch leichter als Wasser ist und die Zusammensetzung des Hexylalkohols (Caproylalkohols) hat; sie ergab 70,21 pC. C und 13,84 H, während sich nach der Formel $C_6H_{14}O$ 70,59 pC. C und 13,73 H berechnen. Bei Behandlung mit Kalihydrat und gewöhnlichem Alkohol zerfällt das Jodhexyl zu Jodwasserstoffsäure und Hexylen (Caproylen). Das auf diese Art dargestellte Hexylen ist eine ölige Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser, von stark durchdringendem Geruch, bei etwa 68° C. siedend, welche sich mit Brom begierig unter Bildung der Verbindung $C_6H_{12}Br_2$ verbindet. *D. R.*

um sie mit den von Wurtz entdeckten und direct aus Butylalkohol dargestellten zu vergleichen. Ich werde diefs thun, sobald ich über eine genügende Menge Erythrit zu verfügen habe.

Nachweisung der Salpetersäure mit Brucin; von *R. Kersting.*

Bei Gelegenheit von Trinkwasserprüfungen fand ich folgende Form für obigen Zweck sehr vortheilhaft.

Das Brucin löste ich in 1000 Theilen Wasser. Von dieser Lösung gofs ich 1 Cubikcentimeter in ein Champagnerglas, mischte 1 CC. des zu prüfenden Trinkwassers hinzu, und liefs 1 CC. concentrirte Schwefelsäure langsam, von der Wand aus durch die Mischung fliefsen, so dafs sie sich unter das Wasser schichtete, wie bei der Salpetersäurereaction mit Eisenvitriol. Auf der Schwefelsäureschicht bildet sich bei Anwesenheit von Salpetersäure sogleich eine rosenrothe Zone von $^1/_2$ Linie Dicke; diese wird nach einer Minute am unteren Rande gelb und bleibt dann Stunden lang unverändert. Durch vorsichtiges Schütteln zeigt sich über der gelben Zone später von Neuem eine Röthung.

Auf solche Weise behandelt zeigte 1 CC. Wasser mit $^1/_{10000}$ Salpetersäure (d. i. $^1/_{10}$ Milligramm) eine sehr deutliche Reaction. Selbst 1 CC. Wasser mit $^1/_{100000}$ NO_5 gab eine zarte rosenrothe Zone, die sich deutlich zu erkennen gab durch Nebenstellung einer ganz gleich behandelten Probe mit reinem Wasser. War hingegen 1 Milliontel NO_5 zugemischt, so konnte man mit 1 CC. Wasser keine Röthung mehr beobachten.

Bei meiner Untersuchung konnte ich Anfangs keine ungeröthete Mischung von Brucin, Schwefelsäure und destillirtem Wasser erhalten. Es fand sich, dafs alle drei Stoffe mit NO_5 verunreinigt waren. Ich reinigte nun jeden für sich. Das Wasser destillirte ich nochmals über Kali. Das Brucin wusch ich mit solchem Wasser mehrmals ab, um das leichter lösliche salpetersaure Salz zu entfernen. Die englische Schwefelsäure wurde mit etwa 5 pC. kohlensaurem Ammoniak gemischt, und $^3/_4$ davon in Glasgefäfsen über der Spirituslampe abdestillirt (etwa $^1/_4$ Pfund).

Nun erst bekam ich eine farblose Mischung mit Brucin, welche bei Zusatz der genannten Mengen Salpetersäure sich röthete.

Neue Silicium-Verbindungen.

Wenn man bei Glühhitze ein Gemenge von Chlorcalcium, Fluorkieselnatrium und kleinen Stücken von Natrium zusammenschmilzt, so erhält man eine Verbindung von Calcium mit Silicium.

Dieses Silicium-Calcium hat das Ansehen von Graphit, es ist dunkel eisenschwarz, halb metallglänzend. Es bildet kleine cylindrische Säulen, die sich, gleich gewissen Glimmerkrystallen, senkrecht auf die Längenaxe in eine grofse Zahl dünner runder Scheibchen zerspalten lassen, also offenbar Krystalle sind. Es geschieht diefs schon durch ganz schwachen Druck, daher man bei der Darstellung die meisten dieser kleinen Cylinder in Blättchen zerfallen erhält, die dann nicht von der Schlackenmasse, in der sie sich gebildet haben, zu trennen sind. — Von Wasser und Luft wird diese Verbindung nicht verändert.

Von Salzsäure wird sie heftig angegriffen, es findet eine starke Wasserstoffentwickelung statt und jedes schwarze

Scheibchen wird, mit Beibehaltung der Form, in einen gelben Körper verwandelt.

Dieser Körper, der das Hydrat eines neuen Siliciumoxyds zu sein scheint, hat folgende Eigenschaften :

Er ist intensiv *schwefelgelb* und besteht aus kleinen durchscheinenden Blättchen. In feuchtem Zustand wird er an der Luft nach und nach weifs, daher er rasch ausgewaschen, geprefst und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet werden mufs. An der Luft nur schwach erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit leuchtender Flamme unter Zurücklassung von Kieselsäure, die durch amorphes Silicium braun gefärbt ist. In einer Röhre erhitzt, entwickelt er selbstentzündliches, mit sehr weifser Flamme verbrennendes Siliciumwasserstoffgas unter Zurücklassung eines Gemenges von Kieselsäure und amorphem Silicium in Gestalt dunkelbrauner, glänzender Blättchen, offenbar Pseudomorphosen nach Pseudomorphosen.

Selbst mit verdünntem Ammoniak übergossen verwandelt sich dieser gelbe Körper unter äufserst heftiger schäumender Wasserstoffentwickelung in gelatinöse Kieselsäure. Mit starkem Ammoniak erhitzt er sich bis zur Entzündung. Eben so verhält er sich zu Natronlauge. Dagegen wird er, was auffallend genug ist, von Flufssäure nicht verändert.

Die Analysen dieser Verbindungen haben bis jetzt noch keinen sicheren Aufschlufs über ihre quantitative Zusammensetzung gegeben. Der Grund davon ist die Schwierigkeit, sie vollkommen rein zu erhalten. *W.*

Ausgegeben am 11. Februar 1863.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXV. Bandes drittes Heft.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Gieſsen.

Zur Kenntniſs der Bildung des Senföls aus dem Samen des schwarzen Senfs;

von *H. Will* und *W. Körner.*

Der Samen des schwarzen Senfs ist schon mehrfach Gegenstand von chemischen Untersuchungen gewesen, welche den Zweck hatten, den Körper zu isoliren, aus welchem durch freiwillige Zersetzung das im Senfsamen nicht fertig gebildete Senföl entsteht. Es war in hohem Grade wahrscheinlich, daſs diese Bildung des Senföls in analoger Weise stattfinde, wie die des Bittermandelöls, daſs mithin der schwarze Senf einen mit dem Amygdalin verwandten Körper, ein Glucosid nämlich, enthalte, eine Vermuthung, die sich in der That auch bewahrheitet hat.

Die bis jetzt vorliegenden Versuche zur Isolirung des Senföl gebenden Bestandtheils des schwarzen Senfs haben im Wesentlichen zu den nachstehenden Ergebnissen geführt.

Boutron und Robiquet *), wie auch Fauré **), wiesen zuerst nach, dafs der Senfsamen kein ätherisches Oel fertig gebildet enthält und dafs Wasser zu seiner Bildung erforderlich ist; sie mittelten ferner die Ursachen aus, durch welche die Entstehung des eigenthümlichen Senfgeruchs verhindert wird.

Boutron und Fremy ***) stellten dann aus schwarzem Senf einen dem Mandelemulsin entsprechenden (später Myrosin genannten) Körper dar; sie fanden, dafs derselbe, mit dem geruchlosen wässerigen Auszuge des vorher mit Alkohol behandelten Senfs zusammengebracht, die Bildung von flüchtigem Oel bewirke. Simon †) vermuthete, das Senföl entstehe durch Einwirkung von Myrosin auf das von ihm aus dem Senfsamen gewonnene Sinapisin; später ††) aber überzeugte er sich, dafs letzteres keine solche Zersetzung erleide.

Bussy †††), der wie Boutron und Fremy von der Ansicht ausging, dafs die Bildung des Senföls der des Bittermandelöls analog sei, isolirte zuerst die Verbindung, welche unter Mitwirkung von Wasser und dem emulsinartigen Körper Senföl erzeugt. Dieselbe ist nach ihm eine eigenthümliche, an Kali gebundene Säure, welche er *Myronsäure* (*acide myronique* von μυρον, Balsam) nannte. Dem emulsinartigen Körper gab er den Namen *Myrosin*. Das Kalisalz der Myronsäure wurde von ihm gewonnen durch Ausziehen des bei 100° getrockneten und von dem fetten Oel durch scharfes

*) Journ. pharm. XVII, 294.
**) Ebendaselbst XVII, 299; XXI, 464.
***) Ebendaselbst XXVI, 48, 112; diese Annalen XXXIV, 230.
†) Pogg. Ann. XLIII, 651.
††) Ebendaselbst LI, 383.
†††) Journ. pharm. XXVI, 39; diese Annalen XXXIV, 223.

Pressen befreiten Senfsamens mit 85 procentigem Alkohol, zuerst kalt, dann bei 50 bis 60°. Die von dem alkoholischen Auszug abgepreſste rückständige Kleie wurde dann mit kaltem oder warmem Wasser extrahirt, die klare wässerige Lösung in gelinder Wärme zum Syrup verdampft und letzterer zur Entfernung schleimiger Materien mit schwachem Alkohol behandelt. Der eingeengte Auszug liefert beim Stehen Krystalle, welche durch Waschen mit schwachem Weingeist farblos werden. Bussy beschreibt das so gewonnene Kalisalz als luftbeständige wasserhelle Krystalle, welche beim Glühen schwefelsaures Kali hinterlassen. Die durch Zersetzung des Kalisalzes mit Weinsäure oder des Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Myronsäure bildet einen in Wasser und Alkohol leicht löslichen unkrystallisirbaren Syrup, der mit Myrosin Senföl liefert und dessen wässerige Lösung sich in der Siedhitze unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt. Den bestimmten Angaben Bussy's über die Existenz des myronsauren Kali's schienen die Versuche einiger anderen Chemiker *) zu widersprechen, welche sich vergeblich bemühten, nach dem Verfahren von Bussy diese Verbindung aus dem Senfsamen darzustellen.

Vor zwei Jahren, zu einer Zeit, in welcher wir uns selbst schon mit der nun vorliegenden Untersuchung beschäftigten **), bestätigten Ludwig und Lange ***) zuerst die Existenz des myronsauren Kali's; sie fanden für dasselbe die bezüglich des Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts unrichtige Formel KO, $C_{20}H_{19}NS_4O_{18}$, welche sie theoretisch in

*) So von Simon (Pogg. Ann. LI, 383), von Lepage (Journ. chim. méd. XXII, 171) und von Thielau (Wittstein's Vierteljahrsschrift für practische Pharmacie VII, 161).

**) Vgl. die vorläufige Anzeige in diesen Annalen CXIX, 376.

***) Zeitschr. f. Pharm. III, 430, 577.

saures schwefligsaures Kali, KO, S_2O_4, Senföl, $C_8H_5NS_2$ und Krümelzucker $C_{12}H_{11}O_{11}$ zerlegten, obwohl sie richtig beobachteten, dafs das Salz bei der Gährung, unter Abscheidung von Schwefel, in Senföl, Zucker und *schwefelsaures* Kali zerfällt.

Wir gehen nun zur Mittheilung der von uns gewonnenen Resultate über, deren verspätete ausführliche Darlegung ihre Erklärung einfach in dem Umstande findet, dafs die Verarbeitung gröfserer Mengen (mehrerer Centner) Senfsamen einen beträchtlichen Zeitaufwand erfordert, sofern die Sicherheit des Erfolgs in der Darstellung des myronsauren Kali's von der Anwendung von Glas- oder Porcellangefäfsen und damit verhältnifsmäfsig kleiner Mengen des Materials abhängig ist.

Das Verfahren, nach welchem wir das myronsaure Kali darstellten, war, mit einer wesentlichen Modification jedoch, das nämliche, welches von Bussy befolgt wurde. Zwei Pfund des gepulverten (nicht entölten) schwarzen Senfsamens werden in einem gläsernen Kolben mit $2^1/_2$ bis 3 Pfund Weingeist von 80 bis 85 Volumprocent im Wasserbad im Sieden erhalten, bis etwa $^1/_2$ Pfund Weingeist übergegangen ist, dann heifs ausgepreſst und dieselbe Operation mit dem Rückstand noch einmal wiederholt. Der im Wasserbade scharf getrocknete und zerriebene (660 bis 670 Grm. wiegende) Preſskuchen wird nun etwa 12 Stunden mit dem dreifachen Gewicht kalten destillirten Wassers macerirt, der Auszug abgepreſst und der Rückstand noch einmal mit dem doppelten Gewicht Wasser etwa zwei Stunden behandelt. Die wässerigen Auszüge vermischt man mit einer kleinen Menge gut ausgewaschenen, aufgeschlämmten kohlensauren Baryts und verdampft sie im Wasserbade rasch zum Syrup. Versäumt man den Zusatz des kohlensauren Baryts, so nimmt die von Anfang an schon schwach saure Flüssigkeit beim Verdampfen leicht

eine stark saure Reaction an; es tritt freie *Schwefelsäure* auf und es ist dann nichts sicherer, als dafs man keine Spur myronsaures Kali erhält *).

Der syrupartige Verdampfungsrückstand wird nun in einem Kolben mit 3 bis 4 Pfund Weingeist von 85 pC. im Wasserbad zum Sieden erhitzt, der gelbliche Auszug abfiltrirt und die rückständige zähe Masse nochmals mit 2 Pfund Weingeist in der Siedhitze behandelt. Die vereinigten weingeistigen Auszüge überläfst man in einem bedeckten Gefäfse 24 Stunden der Ruhe, trennt dann den gebildeten gelblichen Niederschlag durch eine neue Filtration und destillirt von dem Filtrat den Weingeist im Wasserbad ab. Die rückständige Flüssigkeit wird filtrirt und auf flachen Tellern der Krystallisation überlassen. Der so erhaltene gelbbraune Syrup erstarrt bei wärmerer Jahreszeit schon nach 4 bis 5 Tagen, im Winter nach 8 Tagen zu einer aus harten kleinen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Man rührt dieselbe mit 75 procentigem Weingeist zu einem dünnen Brei an, prefst denselben zwischen feiner Leinwand stark aus und krystallisirt den fast weifsen Kuchen so oft aus 84- bis 90 procentigem Weingeist um, bis die Krystalle auch nach dem Trocknen völlig weifs erscheinen. Aus zwei Pfund Senfsamen erhält man in dieser Weise (und insbesondere dann, wenn das Verdampfen des wässerigen Auszugs nicht verzögert wird) im Durchschnitt 5 bis 6 Grm. reines myronsaures Kali. Die abfallenden Mutterlaugen enthalten zwar noch myronsaures Kali, welches indessen nicht leicht in reiner Form

*) Anfänglich bedienten wir uns zu demselben Zweck des neutralen kohlensauren Bleioxyds, welches gleichzeitig eine Menge fremder, unkrystallisirbarer Materien aus dem Auszug entfernt. Unter Umständen, deren Vermeidung man nicht in der Hand hat, tritt jedoch leicht die Bildung von Schwefelblei ein, was selbstverständlich den Verlust des Salzes zur Folge hat.

daraus zu gewinnen ist; man kann dieselben, wie wir unten anführen werden, durch Ausfällung mit salpetersaurem Silber zur Darstellung von Cyanallyl benutzen.

Das myronsaure Kali krystallisirt aus Weingeist in kleinen weifsen, wawellitartig gruppirten, seideglänzenden Nadeln, die vollkommen geruchlos sind und kühlend bitter schmecken. Das aus Wasser krystallisirte Salz bildet völlig durchsichtige, glasglänzende, kurze Säulen von rhombischem Habitus. Es ist sehr leicht löslich in Wasser (die warm gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zur Krystallmasse), schwer löslich in verdünntem Weingeist, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die Lösungen reagiren neutral; sie zeigen keine Wirkung auf das polarisirte Licht. Das aus Wasser wie aus Weingeist krystallisirte Salz verliert bei 100° nichts an Gewicht; es enthält kein Krystallwasser. Die Analyse führte zu nachstehenden Resultaten :

I. 0,4379 Grm. gaben 0,4721 Kohlensäure.
0,2928 Grm. gaben 0,1664 Platinsalmiak.
0,7852 Grm. gaben mit Salpetersäure oxydirt und mit Chlorbaryum gefällt 0,8776 schwefelsauren Baryt.
0,3651 Grm. gaben 0,070 schwefelsaures Kali.

II. 0,4725 Grm. gaben 0,5022 Kohlensäure und 0,1845 Wasser.
0,4474 Grm. gaben, nach dem Auflösen in Salpetersäure, Uebersättigen mit kohlensaurem Natron und Schmelzen des Verdampfungsrückstandes 0,5225 schwefelsauren Baryt.
0,6078 Grm. gaben 0,1175 schwefelsaures Kali.

III. 0,7362 Grm. gaben 0,7929 Kohlensäure und 0,304 Wasser.

IV. 0,553 Grm. aus Wasser krystallisirtes Salz gaben 0,5847 Kohlensäure und 0,2296 Wasser.
0,553 Grm. gaben 0,1113 schwefelsaures Kali.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes ist demnach :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	29,17	28,8	29,2	28,83
Wasserstoff	—	4,3	4,5	4,61
Stickstoff	3,5	—	—	—
Schwefel	15,2	16,1	—	—
Kalium	8,7	8,6	—	9,23.

Es berechnet sich hieraus die Formel $C_{10}H_{18}NKS_2O_{10}$, welche verlangt :

		in 100 Th.
C_{10}	120	28,90
H_{18}	18	4,34
N	14	3,37
K	39,2	9,43
S_2	64	15,42
O_{10}	160	38,54
	415,2	100,00.

Auf den ersten Blick ersieht man, dafs sich die vorstehende Formel zerlegen läfst in die

des Senföls	$C_4 H_5 N S$
des Zuckers	$C_6 H_{12} O_6$
und des sauren schwefelsauren Kali's	$H KS O_4$
	$C_{10}H_{18}NKS_2O_{10}$,

und in der That enthält das myronsaure Kali, wie sich aus dem nachstehend beschriebenen Verhalten ergiebt, die Elemente in einer Form, aus welcher die genannten drei Verbindungen als Spaltungsproducte sehr leicht hervorgehen.

Vermischt man eine concentrirte wässerige Lösung von myronsaurem Kali mit Weinsäure, so scheidet sich Weinstein ab, dessen Menge auf Zusatz von 5 bis 6 Vol. absoluten Alkohols sich bedeutend vermehrt. Das schwefelsäurefreie Filtrat liefert nach dem Verdunsten des Alkohols durch Digestion mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt eine noch myronsaures Kali enthaltende Lösung von myronsaurem Baryt, aus welcher das letztere Salz nur schwierig ganz rein erhalten

werden kann. Es bildet leicht lösliche durchsichtige tafelförmige Krystalle, deren wässerige Lösung sich gegen salpetersaures Silber der Kaliumverbindung analog verhält. Beim Trocknen werden die Krystalle milchweifs und undurchsichtig, bei stärkerem Erhitzen entwickeln sie Senföl unter Rücklassung von schwefelsaurem Baryt.

0,4432 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,109 schwefelsauren Baryt, entsprechend 14,6 pC. Baryum.

Die Formel $C_{10}H_{18}NBaS_2O_{10}$ verlangt 15,4 pC. Baryum. Die Baryumverbindung hat demnach die der Kaliumverbindung entsprechende Zusammensetzung.

Die verdünnte wässerige Lösung des myronsauren Kali's zersetzt sich in Berührung mit Myrosin oder mit dem frisch bereiteten wässerigen Auszug von weifsem Senfsamen in kurzer Zeit. Die anfangs klare und vollkommen neutrale Flüssigkeit trübt sich, nimmt eine stark saure Reaction und den unverkennbaren Geruch nach Senföl an. Die Lösung enthält reichlich Schwefelsäure und Zucker; die Trübung besteht aus einer, wahrscheinlich aus dem Ferment gebildeten unlöslichen organischen Substanz und aus freiem Schwefel. Filtrirt man den sich bildenden Niederschlag ab und behandelt ihn nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff, so hinterläfst letzterer beim Verdunsten den bei der Gährung abgeschiedenen Schwefel. Wir kommen später auf diese, schon von Ludwig und Lange beobachtete Thatsache zurück, welche jedenfalls beweist, dafs aufser Zucker, Schwefelsäure und Senföl noch ein viertes, schwefelfreies Gährungsproduct entstehen mufs. Emulsin oder ein Auszug von süfsen Mandeln, so wie Bierhefe oder Speichel bewirken die Gährung des myronsauren Kali's nicht.

Erhitzt man myronsaures Kali mit *wenig* Barytwasser bis zum Sieden, so entsteht sogleich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, unter reichlicher Entwickelung von

Senföl. Vermischt man eine wässerige Lösung des Salzes mit Barytwasser, so dafs die Lösung alkalisch bleibt, so bildet sich ebenfalls nach kurzer Zeit ein weifser Niederschlag, der nur oder fast nur aus schwefelsaurem Baryt besteht. Derselbe erscheint rascher bei einem Ueberschufs an Baryt oder bei gelindem Erwärmen. Er enthält, wie aus der nachstehenden Bestimmung sich ergiebt, genau die Hälfte des Schwefelgehalts des myronsauren Kali's.

0,517 Grm. Salz lieferten in dieser Weise 0,2941 schwefelsauren Baryt.

1,0962 Grm. gaben 0,620 schwefelsauren Baryt.

Auf 100 Th. myronsaures Kali entspricht diefs 7,7 bis 7,8 Th. Schwefel, während dasselbe in der That 15,4 pC. enthält. Man ersieht hieraus auf das Bestimmteste, dafs das myronsaure Kali die eine Hälfte des Schwefels in der Schwefelsäureform enthält. — Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte alkalische Lösung riecht nicht im Mindesten nach Senföl, und nach der Behandlung mit Kohlensäure in ganz gelinder Wärme zeigt sie stets noch einen Gehalt von Baryt. Bleizucker erzeugt dann, auf Zusatz von Ammoniak, einen reichlichen weifsen flockigen Niederschlag, der sich sehr leicht in Essigsäure wieder löst. Dieser Niederschlag schwärzt sich beim Erhitzen, ohne Entwickelung von Senföl. Er ist veränderlich in seiner Zusammensetzung und enthält aufser Schwefel und organischer Substanz über 70 pC. Blei. Erwärmt man die mit überschüssigem Barytwasser versetzte Lösung des myronsauren Kali's einige Zeit, so findet man in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung neben Schwefelbaryum auch Zucker; gleichzeitig findet eine Entwickelung von Ammoniak statt. Es ergiebt sich aus diesem Verhalten, dafs nach vorsichtiger Entfernung des Antheils von Schwefel, welcher als Schwefelsäure in dem myronsauren Kali enthalten ist, der Rest der Elemente in der

Lösung noch in einer durch Bleisalze fällbaren, aber sehr leicht veränderlichen Verbindungsform enthalten ist, welche in neutraler Lösung leicht in Zucker und Senföl, in alkalischer Lösung in Zucker, in Schwefelmetall und andere Körper (wahrscheinlich Cyanallyl und dessen Umsetzungsproducte) zerfällt.

Kalilauge von 1,28 spec. Gewicht erhitzt sich, mit trockenem myronsaurem Kali in Berührung, von selbst bis zum Sieden, unter braunrother Färbung der Flüssigkeit. Es entwickelt sich hierbei Anfangs ganz entschieden der Geruch nach Senföl, sodann auch nach Cyanallyl und Ammoniak. Auf Zusatz von Wasser entsteht eine klare braungelbe Lösung, in welcher Bleisalze einen braunrothen, nach dem Sieden aber grauschwarzen Niederschlag erzeugen. Die Lösung enthält neben Schwefelsäure auch Zucker.

Mit Zink und Salzsäure in Berührung entwickelt das myronsaure Kali anhaltend und ohne Anwendung von Wärme Schwefelwasserstoff. In rauchender Salzsäure löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Verdünnen Eisenoxydsalze nicht röthet, aber durch Chlorbaryum reichlich gefällt wird. Beim Kochen von myronsaurem Kali mit verdünnter Salzsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff, dessen Bildung erst nach lange fortgesetztem Sieden aufhört. Die Lösung enthält dann Zucker und, wie die nachstehenden Bestimmungen beweisen, ein Ammoniaksalz und die Hälfte des Schwefelgehalts der Verbindung als Schwefelsäure.

0,839 Grm. Salz lieferten nach mehrtägiger Behandlung mit Salzsäure und Ausfällung mit Chlorbaryum 0,4771 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 7,8 pC. Schwefel. Das (barytfreie) Filtrat gab nach dem Verdampfen und Erhitzen mit Kali ein Destillat, in welchem Platinchlorid, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, einen orangegelben Niederschlag erzeugte. Derselbe enthielt 43,3 pC. Platin; der Platinsalmiak

enthält 44,3, das Allylamindoppelsalz 39,2 pC. Es ist hiermit dargethan, dafs der Stickstoff des myronsauren Kali's beim Kochen mit Säuren in der Form von Ammoniak, nicht von Allylamin, austritt.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das myronsaure Kali zu schweren Metallsalzen, namentlich zu salpetersaurem Silber. Letzteres erzeugt in einer wässerigen Lösung des myronsauren Kali's erst nach einigen Minuten eine weifse Trübung, die sich nach und nach zu einem käsigen Niederschlag vermehrt. Die Lösung nimmt hierbei eine stark saure Reaction von freier Salpetersäure an. Der Niederschlag, welcher im Lichte sich schwärzt, im Dunkeln sich aber ohne Veränderung auswaschen läfst, entsteht noch bei sehr grofser Verdünnung; er ist so gut wie unlöslich in Wasser. Sehr concentrirte Lösungen des Kalisalzes werden durch salpetersaures Silber kaum gefällt; Zusatz von Wasser bewirkt aber sogleich die Ausscheidung der weifsen Silberverbindung. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit reducirt reichlich Kupferoxyd in alkalischer Lösung; sie enthält also Zucker.

Die im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete Silberverbindung bildet ein blendend weifses Pulver. Sie hat folgende Zusammensetzung :

0,5082 Grm. gaben 0,2158 Kohlensäure und 0,0656 Wasser.

0,2424 Grm. gaben 0,1677 Chlorsilber.

0,6340 Grm. gaben mit rauchender Salpetersäure oxydirt 0,7283 schwefelsauren Baryt.

Es berechnet sich hieraus die Formel $C_4H_5NAg_2S_2O_4$, welche verlangt :

	In 100 Theilen : berechnet		gefunden
C_4	48	11,67	11,57
H_5	5	1,22	1,43
N	14	3,40	—
Ag_2	216	52,55	52,08
S_2	64	15,58	15,77
O_4	64	15,58	—
	411	100,00.	

Die Verbindung enthält demnach die Elemente des Senföls und des neutralen schwefelsauren Silbers :

$$C_4H_5NAg_2S_2O_4 = C_4H_5NS + SAg_2O_4.$$

Sie entsteht aus dem myronsauren Kali nach der Gleichung :

$$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} + 2\,NAgO_3 = C_4H_5NAg_2S_2O_4 + C_6H_{12}O_6 + NKO_3 + NHO_3.$$

Das salpetersaure Silber bedingt eine Trennung der Elemente des myronsauren Kali's in der Art, dafs die Senföl- und Schwefelsäuregruppe mit Silber verbunden sich unlöslich abscheiden, während die Zuckergruppe (neben Salpetersäure und Salpeter) in der Lösung bleibt. In der That findet man auch, wie schon oben bemerkt, die letzteren Körper in der von der Silberverbindung abfiltrirten Lösung.

Die Silberverbindung zersetzt sich beim gelinden Erhitzen und läfst unter reichlicher Entwickelung von Senföl (und wahrscheinlich von Cyanallyl) einen Rückstand von Schwefelsilber und schwefelsaurem Silber. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt beim Sieden mit Wasser. Eben so entwickelt sich reichlich Senföl bei Digestion der Verbindung mit Chlorbaryum und (wenn die Silberverbindung im Ueberschufs bleibt) auch mit Schwefelbaryum. Behandelt man die Verbindung kalt mit verdünnter Salzsäure, so bildet sich Chlorsilber, ohne dafs sich Senföl oder Schwefelwasserstoff entwickelt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit färbt sich nicht mit Eisenoxydsalzen und giebt auch keine Reaction auf

Blausäure, wohl aber enthält sie reichlich Schwefelsäure, und zwar, wie die folgende Bestimmung zeigt, zur Hälfte ihres Gehalts an Schwefel.

0,2424 Grm. gaben durch Behandlung mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum 0,1265 schwefelsauren Baryt, entsprechend 7,2 pC. Schwefel. Der Gesammtschwefelgehalt beträgt 15,5 pC. — Auf das analoge Verhalten der Verbindung zu Schwefelwasserstoff kommen wir unten ausführlicher zurück.

In Wasser vertheilt zersetzt sich die Silberverbindung in Berührung mit Zinkfeile schon in der Kälte unter reichlicher Entwickelung von Senföl und Abscheidung von schwarzem metallischem Silber. Die sauer reagirende Lösung enthält schwefelsaures Zink. Bei Einwirkung von metallischem Quecksilber auf die in Wasser vertheilte Verbindung bildet sich kein Senföl. Unter Abscheidung von Silber verwandelt sich die ursprüngliche weifse Farbe des Niederschlags in gelbweifs und ohne Aenderung der neutralen Reaction. Es entsteht offenbar die dem Silbersalz entsprechende Quecksilberverbindung. Vermischt man verdünnte Lösungen von myronsaurem Kali und salpetersaurem Quecksilberoxydul, so entsteht dieselbe direct als gelblichweifser, leicht veränderlicher Niederschlag, der beim Erhitzen unter Entwickelung von Senföl zerfällt.

Durch Bleizucker wird eine Lösung von myronsaurem Kali erst auf Zusatz von Ammoniak gefällt. Der gelblichweifse amorphe Niederschlag ist äufserst leicht in Essigsäure löslich, in Wasser jedoch so schwer löslich, dafs bei unvollkommener Fällung das Filtrat bleifrei ist.

Der nach einer Analyse 10,5 pC. Kohlenstoff, 1,65 pC. Wasserstoff und 59,2 pC. Blei enthaltende Niederschlag besitzt keine der Silberverbindung entsprechende Zusammensetzung, sofern er alle Elemente der Myronsäure, namentlich

auch die der Zuckergruppe enthält. Er ist ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung bezüglich des Bleigehalts nicht constant ist. Eine Lösung von 1 Aeq. myronsaurem Kali bedurfte zur Ausfällung mehr als 4 Aeq. neutrales essigsaures Blei. Zersetzt man den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so bildet sich Schwefelblei, gemengt mit Schwefel, und die abfiltrirte Lösung enthält freie Schwefelsäure, Zucker und auch gährungsfähige Myronsäure.

Die auf einer eigenthümlichen Beweglichkeit der Elemente der Senfölgruppe beruhende Metamorphose der vorstehend beschriebenen Metallverbindungen, — welche constant Schwefelsäure, aber nicht stets Senföl als Zersetzungsproducte liefern — tritt am Klarsten in dem Verhalten der Silberverbindung zu Tage, welche wir in dieser Beziehung einer genaueren Untersuchung unterworfen haben. Dieses Verhalten bietet den Schlüssel zur Erklärung der merkwürdigen Thatsache, dafs bei der Zersetzung des myronsauren Kali's unter dem Einflufs eines Ferments neben Senföl, Zucker und Schwefelsäure stets auch freier Schwefel auftritt, eine Erscheinung, welche jedenfalls beweist, dafs aufser den genannten vier, noch ein fünftes Gährungsproduct in dem mit Wasser angerührten schwarzen Senf enthalten sein mufs.

Behandelt man die in reinem Wasser aufgeschlämmte Silberverbindung, $C_4H_5NAg_2S_2O_4$, mit Schwefelwasserstoff, so wird das Gemenge sogleich schwarz und nach vollendeter Zersetzung scheidet sich ein *Gemenge* von Schwefelsilber und Schwefel ab, welches beide Körper zu gleichen Aequivalenten enthält, wie die folgende Bestimmung zeigt.

1,3613 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Niederschlags gaben 1,3988 Chlorsilber.

Es entspricht dieſs :

	in 100 Theilen :		
	berechnet		gefunden
Ag_2	216	77,1	77,3
S_2	64	22,9	—
	280	100,0.	

Durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff läfst sich dem Niederschlag die Hälfte des Schwefels (gefunden wurden 10,9 pC.) *) entziehen. — Die von dem Niederschlag abfiltrirte, stark sauer reagirende Flüssigkeit riecht, nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs in gelinder Wärme oder durch Einleiten eines Luftstroms angenehm, eigenthümlich lauchartig. Sie liefert bei der Destillation farblose Oeltropfen, welche zuerst mit Wasser übergehen und bei weiterer Destillation sich wieder lösen. Der Rückstand von der Destillation enthält keine Spur einer organischen Substanz, sondern nur freie Schwefelsäure, welche die Hälfte des Schwefels der ursprünglichen Verbindung enthält.

0,5795 Grm. der Silberverbindung gaben nämlich, nach dem Abfiltriren des Schwefelwasserstoffniederschlags, durch Ausfällen mit Chlorbaryum 0,312 schwefelsauren Baryt, entsprechend 7,4 pC. Schwefel. Die Silberverbindung enthält nach unserer Analyse 15,58 pC.

Durch wiederholte Rectification des lauchartig riechenden Destillats gewinnt man, indem man stets nur die zuerst übergehenden Antheile auffängt, eine wasserhelle, oben aufschwimmende Oelschichte, welche zur weiteren Reinigung, nach dem Abheben und Trocknen über Chlorcalcium, der Rectification unterworfen wird.

---

*) Es lieferten nämlich 2,1308 Grm. des Niederschlags durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Verdampfen 0,233 Grm. reinen Schwefel als Rückstand.

Der ölartige Körper ist vollkommen neutral, farblos, von angenehm lauchartigem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack. Er enthält Stickstoff. Sein Siedepunkt liegt zwischen 117 und 118°, sofern bei drei Rectificationen mit Präparaten von verschiedener Darstellung die Siedepunkte 117°,4, 117°,7 und 118°,2 (corrigirt 118°,7, 118°,9 und 119°,2) beobachtet wurden. Die nachstehende Analyse zeigt, dafs der ölartige Körper nichts anderes als *Cyanallyl* $C_4H_5N = CN, C_3H_5$, ist. Dasselbe entsteht aus der Silberverbindung entsprechend der Gleichung :

$$C_4H_5NAg_2S_2O_4 + H_2S = C_4H_5N + Ag_2S + S + 2H_2O_4.$$

0,2087 Grm. gaben 0,5399 Kohlensäure und 0,1456 Wasser.

Es entspricht diefs :

	berechnet		gefunden
C_4	48	71,65	72,0
H_5	5	7,46	7,7
N	14	20,89	—
	67	100,00.	

Das spec. Gewicht des Cyanallyls ist 0,8389 bei 12°,8 (für Wasser von 0° als Einheit); die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Gay-Lussac gab folgende Resultate :

Angewandt	0,0771 Grm. Cyanallyl.
Temperatur	167° C.
Beobachtetes Volum	48,8 CC. Dampf.
Differenz d. Quecksilbersäulen	86,5 MM.
Barometerstand	746 MM. bei 24°.
Gefundene Dampfdichte . . .	2,32.
Berechnete Dampfdichte . . .	2,31.

Bei einer Condensation auf 2 Vol. (H_2O = 2 Vol.) berechnet sich hieraus das mit der Formel C_4H_5N übereinstimmende Moleculargewicht 67,01.

Die Eigenschaften des aus myronsaurem Kali erhaltenen Cyanallys sind wesentlich verschieden von denjenigen des

Productes, welches Lieke *) durch Behandlung von Cyansilber mit Jodallyl erhielt. Derselbe beschreibt das Cyanallyl als eine penetrant und höchst unangenehm riechende, an der Luft sich gelb färbende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 96 bis 106°. Auch gelang es ihm nicht, dieselbe durch Behandlung mit Kali in Crotonsäure und Ammoniak umzuwandeln, eine Zersetzung, welche mit dem von uns beschriebenen Körper leicht vor sich geht.

Erhitzt man Cyanallyl mit dem doppelten Volum Kalilauge von 1,28 spec. Gew. in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade, so verschwindet ersteres nach einigen Stunden vollkommen, ohne dafs sich die Flüssigkeit erheblich färbt. Unterwirft man nach dem Oeffnen des Rohrs die stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit für sich der Destillation, so findet man, wie sich aus nachstehender Bestimmung ergiebt, in der vorgelegten Salzsäure gewöhnliches Ammoniak.

2,2259 Grm. des erhaltenen Platinsalzes gaben 0,9794 Platin, entsprechend 44,0 (statt 44,3) pC.

Die rückständige alkalische Lösung liefert, nach der Uebersättigung mit Schwefelsäure, bei der Destillation bis fast zur Trockne eine flüchtige Säure, welche bei guter Abkühlung aus dem Destillat in feinen wolligen Nadeln, bei freiwilliger Verdunstung in grofsen tafelförmigen Krystallen anschiefst. Die Säure schmilzt bei 72°, erstarrt bei 70°,5 und verflüchtigt sich ohne Rückstand unter Verbreitung eines starken Geruchs nach Buttersäure. Auch beim Trocknen im leeren Raum oder über Schwefelsäure nimmt dieselbe fortwährend an Gewicht ab.

Die Analyse der reinen Säure führte zu folgenden Zahlen :

*) Diese Annalen CXII, 316.

0,335 Grm. gaben 0,679 Kohlensäure und 0,2155 Wasser.

Es entspricht diefs :

		in 100 Theilen : berechnet	gefunden
C_4	48	55,81	55,27
H_6	6	6,98	7,14
O_2	32	37,21	—
	86	100,00.	

Das *Silbersalz* ist ein weifser, käsiger Niederschlag, der im Licht schwarz wird und in warmem Wasser ziemlich löslich ist.

0,1275 Grm. gaben 0,072 Silber = 56,4 pC.

Die Formel $C_4H_5AgO_2$ verlangt 55,95 pC.

Das Cyanallyl verhält sich demnach unter dem Einflufs von Alkali wie andere Nitrile. Es spaltet sich in Crotonsäure und Ammoniak, entsprechend der Gleichung :

$$C_4H_5N + 2\,H_2O = C_4H_6O_2 + NH_3.$$

Die von uns aus Cyanallyl gewonnene Crotonsäure unterscheidet sich von der aus Crotonöl von Th. Schlippe*) erhaltenen wesentlich darin, dafs erstere fest, krystallisirbar, letztere aber als ölartig beschrieben ist.

Zur Gewinnung des Cyanallyls, beziehungsweise der Crotonsäure aus myronsaurem Kali in etwas gröfserem Mafsstabe lassen sich die bei der Darstellung des letzteren Salzes abfallenden unkrystallisirbaren Mutterlaugen zweckmäfsig verwerthen. Man erhitzt dieselben zu dem Ende mit etwas kohlensaurem Baryt zum Sieden, säuert das Filtrat mit reiner Salpetersäure an und vermischt die von einem geringen rothbraunen Niederschlag getrennte, erkaltete Flüssigkeit bis zur völligen Ausfällung mit salpetersaurem Silber. Die sich nach und nach abscheidende schmutzig-gelbe Silberverbindung

*) Diese Annalen CV, 1.

wird mit Wasser völlig ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus der vom Schwefelsilber getrennten Flüssigkeit das Cyanallyl, wie oben angegeben, durch Destillation gewonnen.

Auch unmittelbar aus myronsaurem Kali läfst sich Cyanallyl abscheiden, jedoch verläuft die Reaction nicht ganz so glatt, wie mit der Silberverbindung. Erhitzt man nämlich eine wässerige Lösung von myronsaurem Kali in einem zugeschmolzenen Rohr mehrere Tage lang auf 110 bis 120°, so verschwindet das Salz. Die Lösung wird braungelb, stark sauer und durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt. Sie riecht nach Schwefelwasserstoff und Cyanallyl und liefert durch Destillation Oeltropfen, die aus letzterem bestehen. Der Schwefelwasserstoff entsteht ohne Zweifel durch secundäre Einwirkung der frei gewordenen Schwefelsäure auf noch unzersetztes myronsaures Kali. Die Bildung von Senföl ist hierbei nicht zu beobachten.

Die bei den verschiedenen Metamorphosen des myronsauren Kali's auftretende Zuckerart haben wir in etwas gröfserer Quantität aus der Flüssigkeit dargestellt, aus welcher die Silberverbindung, $C_4H_5NAg_2S_2O_4$, behufs der Bereitung des Cyanallyls ausgefällt worden war. Man fällt aus dieser Flüssigkeit den Silberüberschufs mittelst Schwefelwasserstoff, sättigt das Filtrat mit kohlensaurem Baryt und verdampft. Nach dem Auskrystallisiren des meisten Barytsalpeters behandelt man die eingetrocknete Mutterlauge mit starkem Alkohol und überläfst die eingeengte alkoholische Lösung der Krystallisation, wo nach einigen Tagen der Zucker in blumenkohlähnlichen Warzen anschiefst. Durch vorsichtiges Waschen des Krystallbreis mit wenig kaltem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol erhält man ihn rein. Er setzt sich aus der Lösung in absolutem Alkohol bei längerem Stehen in Warzen ab, welche

aus feinen Nadeln bestehen und die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° nichts mehr an Gewicht verlieren und zwischen 144 bis 146° schmelzen. Aus Wasser krystallisirt er in blumenkohlähnlichen Warzen, welche bei 86° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und bei 100° unter schwach bräunlicher Färbung den Gehalt an Krystallwasser verlieren. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Zuckers führt zur Formel $C_6H_{14}O_7$.

0,7889 Grm. gaben 1,051 Kohlensäure und 0,4982 Wasser.

Es berechnet sich hieraus:

in 100 Theilen:

	berechnet		gefunden
C_6	72	36,36	36,32
H_{14}	14	7,07	7,00
O_7	112	56,57	56,68
	198	100,00	100,00.

Der aus dem myronsauren Kali gewonnene Zucker ist Rechtstraubenzucker; er hat dieselbe Zusammensetzung wie dieser, dreht, wie wir uns überzeugten, die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts und reducirt in alkalischer Lösung die nämliche Menge Kupferoxyd zu Oxydul. 10 CC. einer normalen, mit Traubenzucker aus Honig titrirten alkalischen Kupferlösung erforderten in mehreren übereinstimmenden Versuchen dieselbe Menge (0,05 Grm.) des Zuckers aus myronsaurem Kali. Es entspricht diefs auf 1 Aeq. (180 Th.) des letzteren 5 Aeq. ($5\,Cu_2O$) Kupferoxyd.

Wir wenden uns nun zu einigen Betrachtungen über die Constitution des myronsauren Kali's. Wie schon oben erwähnt enthält dieser merkwürdige Körper die sechs Elemente, aus welchen er besteht, in drei Verbindungsgruppen geordnet, welche bis zu einem gewissen Grade seine näheren Bestandtheile sind:

Myrons. Kali		Senföl		Zucker		saures schwefels. Kali
$C_{10}H_{18}NKS_2O_{10}$	=	C_4H_5N	+	$C_6H_{12}O_6$	+	$8HKO_4$

Es scheint in der That keinem Zweifel zu unterliegen, dafs die Zucker- und Schwefelsäuregruppe fertig gebildet in der Verbindung vorhanden sind, für die Senfölgruppe ist diefs weniger deutlich ausgesprochen. Das Verhalten des myronsauren Kali's bei der Gährung und beim Erhitzen mit Wasser, so wie das der Silberverbindung $C_4H_5NAg_2S_2O_4$ deutet vielmehr darauf hin, dafs die Elemente des Schwefelcyanallyls in einer Anordnung neben einander liegen, dafs bei einer Störung derselben ebensowohl Schwefelcyanallyl $\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$, als Cyanallyl $\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}$ und freier Schwefel auftreten können. Die Zersetzung des myronsauren Kali's unter dem Einflufs eines Ferments, des Myrosins, ist gleichsam eine aus beiden Fällen gemischte Reaction, es bildet sich neben Schwefelcyanallyl gleichzeitig auch Cyanallyl und Schwefel, vorzugsweise aber ersteres. Unter dem Einflufs von Wasser und Wärme (wie im myronsauren Kali) oder von Schwefelwasserstoff (wie in der Silberverbindung) zerfällt die Senfölgruppe dagegen ausschliefslich in Cyanallyl und in Schwefel. Mit Sicherheit ist nur anzunehmen, dafs ein Theil des Kohlenstoffs der Senfölgruppe als Cyan, der andere als Allyl vorhanden ist. Als Glucosid unterscheidet sich das myronsaure Kali von der Mehrzahl seiner bis jetzt genauer untersuchten Verwandten wesentlich dadurch, dafs es bei seinem Zerfallen in die näheren Bestandtheile nicht die Elemente des Wassers aufnimmt. Der Zucker ist schon fertig gebildet und nicht in der Form des Anhydrids vorhanden. Das myronsaure Kali ist vergleichbar in dieser Beziehung mit der Verbindung des Traubenzuckers mit Kochsalz, mit welcher es auch die äufserst leichte Zersetzbarkeit theilt. Das myronsaure Kali ist ferner das erste genauer untersuchte Glucosid, welches aufser Stickstoff auch Schwefel enthält, und es bietet, abgesehen von derselben Zahl der Elemente, besonders bezüglich

des Schwefelgehalts einige nicht uninteressante Vergleichungspunkte mit den Eiweifskörpern oder den Albuminaten, von welchen es mehr und mehr wahrscheinlich wird, dafs sie der Familie der Glucoside verwandt sind. Die Eiweifskörper sind ihrer Mehrzahl nach verbindungsfähig mit Basen, wie die Myronsäure; sie enthalten offenbar, wie letztere, einen Theil des nur wenige Procente betragenden Schwefelgehalts in der Schwefelsäureform (wie die Taurocholsäure oder das Taurin der Galle), einen anderen Theil dagegen in einer Form, in welcher er leicht in Schwefelwasserstoff oder eine Schwefelcyanverbindung (wie sie im Speichel auftritt) übergeht. Die Verbindungsgruppen, welche das myronsaure Kali zusammensetzen, sind nur durch so schwache Anziehungskräfte zusammengehalten, dafs sie gleichsam dem leisesten Druck, den eine andere Anziehung oder bewegende Ursache ausübt, nachgeben. Nach Willkür läfst sich die ganze Verbindung spalten in der Art, dafs bald eine jede Gruppe für sich auftritt, bald nur die eine, während die anderen beiden noch vereinigt bleiben. So treten unter dem Einflufs eines Ferments oder des Wassers und der Wärme die drei Gruppen für sich auf; durch Salze schwerer Metalle, wie Silber und Quecksilber, wird nur die Zuckergruppe ausgeschieden, während die Senföl- und Schwefelsäuregruppe verbunden bleiben. Durch vorsichtige Behandlung mit Baryt läfst sich endlich der Verbindung die Schwefelsäuregruppe allein entziehen, wo dann die beiden anderen Gruppen wieder ihrerseits noch verbunden bleiben, wenigstens nicht unmittelbar als Zucker und Senföl auftreten.

Nachschrift.

Die Thatsache, dafs bei der Gährung des myronsauren Kali's eine Ausscheidung von Schwefel zu beobachten ist, sowie der durch vorstehende Untersuchung geführte Nachweis,

dafs diese Schwefelausscheidung mit der Bildung von Cyanallyl im Zusammenhang steht, führten mich zu der Vermuthung, dafs das im Handel vorkommende Senföl neben Schwefelcyanallyl, als dem Hauptbestandtheil, auch Cyanallyl enthalten *müsse*. In dem von mir *) früher untersuchten, von Herrn Zeise in Altona bezogenen Senföl war dasselbe zwar nicht vorhanden, sofern ich einen constanten Siedepunkt von 148° und die vollständige Umwandlung des Oels in Thiosinnamin beim Stehen mit überschüssigem Ammoniak beobachtete. Ich schrieb damals die Angabe von Robiquet und Bussy, dafs das käufliche Senföl einen flüchtigeren, ätherisch riechenden und auf Wasser schwimmenden Körper enthalte, einer Beimischung eines schwefelfreien Oels zu. Ich habe jetzt die Ueberzeugung, dafs dieser flüchtigere Körper Cyanallyl ist, und dafs das von mir untersuchte Senföl den bei der Rectification des Oels zuletzt übergehenden Antheil bildete.

Herr Apotheker Zeise in Altona, an welchen ich mich mit der Bitte um Mittheilung seiner in dieser Beziehung bei der Senföldestillation gemachten Beobachtungen wendete, hatte die mich zu lebhaftem Dank verpflichtende Freundlichkeit, mir zwei Proben Senföl zu übersenden, welche von ihm selbst zu verschiedenen Zeiten aus braunem hannoverschem Senf gewonnen waren. Eine mehrere tausend Pfund betragende Parthie des Samens lieferte, nach der gefälligen Mittheilung des Herrn Zeise, nach dem Abpressen des fetten Oels durch Destillation der in dem drei- bis fünffachen Gewicht Wasser vertheilten Kleie mittelst eingeleiteten Wasserdampfs, neben schwerem, in Wasser untersinkendem Oel auch gleichzeitig und fast dieselbe Quantität eines leichteren, auf

*) Diese Annalen LIII, 1.

Wasser schwimmenden Oels von 0,965 spec. Gew. Eine andere Parthie hannoverschen Samens gab dagegen bei der Destillation unter sonst ganz gleichen Verhältnissen nur schweres, in Wasser untersinkendes Oel von 1,010 spec. Gew. Ich überzeugte mich leicht, dafs beide Proben des Oels, das leichtere wie das schwerere, Cyanallyl enthalten; letzteres war nur weit ärmer daran. Das leichtere, auf Wasser schwimmende Oel lieferte durch fractionirte Destillation über die Hälfte seines Gewichts eines zwischen 112 bis 120° übergehenden Oels, aus welchem die letzten Antheile des Schwefelcyanallyls und damit auch der Geruch desselben durch Rectification allein nicht vollkommen zu entfernen waren. Bei 12stündigem Stehen dieses Oels mit verdünntem wässerigem Ammoniak verwandelte sich indessen das noch beigemengte Schwefelcyanallyl in Thiosinnamin, während die abgegossene Flüssigkeit, zuerst für sich, dann unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure destillirt, ein farbloses (nahezu das *halbe Gewicht* des ursprünglichen Präparats betragendes) Oel lieferte, welches alle Eigenschaften des Cyanallyls besitzt. Auch aus dem schwereren Oel wurde in gleicher Weise etwas Cyanallyl erhalten.

Die so gewonnene Verbindung zeigte den constanten Siedepunkt von 116° (corrigirt 118°3). Sie verhält sich, wie auch das Schwefelcyanallyl, optisch unwirksam.

0,2791 Grm. gaben 0,7326 Kohlensäure und 0,1906 Wasser.

Es entspricht diefs in 100 Th.

	gefunden	berechnet C_4H_5N
Kohlenstoff	71,58	71,64
Wasserstoff	7,58	7,46.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dafs das Senföl des Handels neben Schwefelcyanallyl auch Cyanallyl enthält, welches letztere indessen unter scheinbar gleichen Bedin-

gungen in wechselnder, bald gröfserer bald kleinerer Menge auftritt. Ich habe schliefslich noch eine Beobachtung gemacht, welche in einem gewissen Zusammenhang steht mit dem oben beschriebenen Verhalten des myronsauren Kali's gegen Wasser bei 100° und welche vielleicht geeignet ist, die Thatsache einigermafsen zu erklären, dafs die Menge des sich bildenden Cyanallyls eine sehr verschiedene ist, unter scheinbar gleichen Bedingungen. Läfst man reines, farbloses, in Wasser untersinkendes, also ganz oder vorzugsweise aus Schwefelcyanallyl bestehendes Senföl einige Zeit in Berührung mit Wasser stehen, so trübt sich das Wasser mehr und mehr. Destillirt man das Wasser sammt dem Oel, so bleibt in dem Kolben reiner, an der Glaswand haftender Schwefel zurück und bei jeder folgenden Destillation wird das dann auf dem Wasser schwimmende Oel milder an Geruch. Das Schwefelcyanallyl setzt sich also in Berührung mit Wasser in Cyanallyl und in Schwefel um. Die bei der Gährung des myronsauren Kali's an und für sich neben Schwefelcyanallyl entstehende, wahrscheinlich je nach den Bedingungen ebenfalls wechselnde Menge von Cyanallyl kann demnach durch den Destillationsprocefs sich vergröfsern, und es unterliegt keinem Zweifel, dafs bei einer kupfernen Blase das Metall ebenfalls Antheil an der Bildung des Cyanallyls nimmt.

Giefsen, im December 1862. *Will.*

Ueber die Einwirkung des Broms auf Tyrosin;

von *E. von Gorup-Besanez.*

Brom wirkt auf Tyrosin schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Bringt man in eine geräumige Glasdose, welche

durch einen übergreifenden Deckel verschlossen werden kann, ein Schälchen mit gepulvertem Tyrosin und daneben ein solches mit etwas Brom, so sieht man sofort deutlich, wie die entwickelten Bromdämpfe vom Tyrosin absorbirt werden; letzteres färbt sich allmälig gelblich und der Inhalt des Glases wird farblos. Oeffnet man den Deckel, so entweichen dicke weifse Dämpfe von Bromwasserstoff; giebt man abermals Brom in das Schälchen, so wird, falls nicht von vornherein ein Ueberschufs von Brom vorhanden war, auch dieses aufgenommen, und dieses geht so lange fort, bis die Einwirkung beendigt ist; diefs ist der Fall, wenn sich der Inhalt des Glases nicht mehr entfärbt. Befreit man das Product: eine gelbliche feste krystallinische Masse, durch Erwärmen im Wasserbade von überschüssigem Brom und Bromwasserstoff, und trocknet es dann im Luftbade bei 100°, so findet man durch Vergleichung des Gewichts des ursprünglich angewendeten Tyrosins mit dem Gewichte des getrockneten Productes, dafs das Tyrosin 3 Aeq. Brom aufgenommen hat, eine nähere Untersuchung aber ergiebt, dafs das entstandene Product nicht Tribromtyrosin, sondern bromwasserstoffsaures Dibromtyrosin ist. Für die Glattheit, mit welcher die Reaction verläuft, geben nachstehende Zahlen genügende Belege:

1,6112 Grm. bei 100° getrocknetes Tyrosin gaben 3,7304 gebromtes Tyrosin, und nahmen daher 2,1192 Grm. Brom auf.

Nach der Berechnung als bromwasserstoffsaures Dibromtyrosin müfsten erhalten sein 3,740, diefs entspricht 2,136 Brom.

3,0948 Grm. bei 100° getrocknetes Tyrosin gaben 7,1824 Grm. gebromtes Tyrosin, und nahmen daher Brom auf: 40876.

Nach der Berechnung als bromwasserstoffsaures Dibromtyrosin müfsten erhalten sein 7,181, diefs entspricht Brom 4,103 Grm.

Das gebromte Product löst sich leicht und vollständig in kaltem Wasser; wird aber die Lösung gekocht, so scheiden sich schwerlösliche Krystalle von Dibromtyrosin aus, während Bromwasserstoffsäure in Lösung geht; bei fortgesetztem Kochen

löst sich das Dibromtyrosin ebenfalls, und scheidet sich aus den filtrirten Lösungen je nach der Concentration sofort in feinen weifsen glänzenden Nadeln, oder nach einiger Zeit in grofsen, wohl ausgebildeten Krystallen aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Knochenkohle wird es vollkommen rein erhalten.

Die Analyse dieses Körpers bot bezüglich der Kohlenstoffbestimmung eigenthümliche Schwierigkeiten dar. Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei, mit einem Gemenge von chromsaurem Blei und chromsaurem Kalium, und mit Kupferoxyd und Sauerstoff erhielt ich durchgängig den Kohlenstoff um mehrere Procente zu niedrig. Bei dem Erhitzen des Dibromtyrosins bildet sich nämlich unter Erglühen der Masse Brommetall, welches sofort schmilzt und Kohle einhüllt. Es gelang mir, diesem Uebelstande vorzubeugen, indem ich das Dibromtyrosin mit vollkommen getrocknetem Bleioxyd gemischt in einem Porcellanschiffchen, welches zwischen Kupferoxydschichten gesondert in der Verbrennungsröhre lag, sehr allmälig erhitzte, und die Verbrennung unter Zuleiten von Sauerstoffgas beendigte. Im vorderen Theile der Verbrennungsröhre befanden sich geschmolzene Stücke von chromsaurem Blei.

0,6756 Grm. Dibromtyrosin verloren bei 120° 0,0648 Wasser = 9,59 pC. Diefs entspricht 4 Aeq. Krystallwasser. Die Berechnung verlangt 9,60 pC.

0.2888 Grm., bei 120° getrocknet und auf oben beschriebene Weise verbrannt, gaben 0,339 Kohlensäure und 0,0732 Wasser.

0,2644 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,3054 Kohlensäure und 0,071 Wasser.

0,2576 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,2983 Kohlensäure und 0,0626 Wasser.

0,5894 Grm. bei 120° getrocknet gaben mit Kalk verbrannt u. s. w. 0,6456 Bromsilber, entsprechend 0,27473 Brom.

0.6698 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,7386 Bromsilber, entsprechend 0,3143 Brom.

0,5923 Grm. gaben 0,6504 Bromsilber, entsprechend 0,27676 Brom.

0,6462 Grm., bei 120° getrocknet und mit Natronkalk verbrannt, gaben mit vorgeschlagener Oxalsäure Ammoniak, entsprechend 1,95 CC. Natronlauge, von der 1 CC. = 0,031 NaO = 0,014 N, daher 0,0273 Stickstoff.

0,2909 Grm. gaben Ammoniak entsprechend 0,85 CC. obiger Natronlauge, daher 0,0119 Stickstoff.

0,6782 Grm. gaben Ammoniak entsprechend 2,1 CC. obiger Natronlauge, daher 0,0294 Stickstoff.

Hieraus ergeben sich folgende Berechnungen :

Die Formel des bei 120° getrockneten Dibromtyrosins ist :

$$C_{18}H_9Br_2NO_6,$$

Die der krystallinischen lufttrockenen

$$C_{18}H_9Br_2NO_6 + 4\ aq.,$$

Wie die unten zusammengestellten berechneten und gefundenen Werthe lehren :

		berechnet		gefunden		
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	31,86	32,01	31,51	31,58
9 „	Wasserstoff	9	2,66	2,82	2,98	2,70
2 „	Brom	160	47,19	46,61	46,93	46,73
1 „	Stickstoff	14	4,13	4,22	4,09	4,33
6 „	Sauerstoff	48	14,16	14,34	14,49	14,66
		339	100,00	100,00	100,00	100,00.

		berechnet		gefunden
1 Aeq.	Dibromtyrosin	339	90,40	90,41
4 „	Wasser	36	9,60	9,59
		375	100,00	100,00.

Aus concentrirten Lösungen scheidet sich das Dibromtyrosin in feinen weifsen glänzenden Nadeln, aus verdünnten allmälig in grofsen wohlausgebildeten durchsichtigen glasglänzenden Krystallen aus; mein College Prof. Fr. Pfaff, dem ich dieselben behufs einer näheren krystallographischen Bestimmung übergab, hatte die Güte, mir darüber Folgendes mitzutheilen :

„Die mir übergebenen Krystalle erscheinen in zwei Gruppen verschiedener Form, gehören aber beide demselben

Systeme, nämlich dem rhombischen (oder 1 und 1 axigen) an. Die eine Art bildet fächerförmig gestellte rhombische Tafeln von 10 bis 15 MM. Länge (Fig. 1 auf Tafel II). Die Dicke der Tafel wechselt von Papierdünne bis $^2/_3$ MM., doch kann man an den letzteren auch wohl die rechtwinkelige Stellung der Tafel auf den Seitenflächen erkennen. Das Mittel aus fünf Messungen, die ich nach der in Poggendorff's Annal. Bd. CII, S. 457 mitgetheilten Methode anstellte, ergab für den stumpfen Winkel der Tafel 116,75°. Eine Abstumpfung der scharfen Säulenkante ist nicht selten. — Die Krystalle der zweiten Art (Fig. 2 auf Tafel II) sind mehr in die Länge gezogen, dünn säulenförmig, vielfach zusammengewachsen, so dafs die Axen der Säulen sehr spitze Winkel miteinander bilden. Sie haben eine Länge von 20 bis 24 MM. und eine Dicke von $^1/_2$ bis 4 MM. Am Besten ausgebildet sind die einzelnen kleinen nadelförmigen Kryställchen, die ebenfalls deutlich das rhombische System erkennen lassen. Es kommen nämlich daran deutlich die Flächen der rhombischen Säule M vor. Das Mittel aus drei Messungen des Winkels dieser allerdings sehr kleinen, in der längsten Richtung kaum 1 MM. betragenden Krystallflächen ergab 115,66°. An den kleinen Krystallen wurden ferner beobachtet zwei Arten Flächen: die eine einem Rhombenoctaëder angehörig zwischen den Säulenflächen M und den Prismenflächen x (Fig. 2), die andere als eine Zuschärfung der Prismenkanten in der Axe b (y Fig. 2). Die Krystalle sind parallel den Kanten x/y stark gestreift, auch die Flächen M etwas bauchig, so wie die Krystalle etwas bauchig erscheinen."

Beim Liegen an der Luft werden die Krystalle allmälig undurchsichtig und porcellanartig, unter Verlust des Krystallwassers, welches sie bei 120° vollständig verlieren.

Das Dibromtyrosin schmeckt schwach bitter, reagirt deutlich sauer, und löst sich in Wasser, leichter in kochendem

wie in kaltem. 1 Th. Dibromtyrosin bedarf zur Auflösung 218 Th. Wasser von 16° C. und 26 Th. kochendes. In Weingeist ist das Dibromtyrosin schwer löslich, doch nimmt kochender Alkohol von 0,83 eine bemerkbare Menge davon auf; in Aether ist es unlöslich. Auch in Ammoniak, caustischem Kali und Natron, in kohlensaurem Natron und Ammoniak, sowie in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure löst sich das Dibromtyrosin und zwar leicht auf, theilweise mit den Lösungsmitteln sich chemisch vereinigend; desgleichen löst es sich in Essigsäure. Mit concentrirter Salpetersäure übergossen färbt sich dunkel orange, löst sich unter Gasentwickelung auf, es entweicht Brom, und nach einiger Zeit scheiden sich goldgelbe Blättchen ab, die Dinitrotyrosin sind; sie schmecken nämlich säuerlich wie Weinstein, lösen sich in kaltem Wasser schwer, leicht in Weingeist, geben mit Ammoniak dunkelrothe Lösungen, mit Baryt die characteristische granatrothe Verbindung, und entfärben Indigolösung nicht.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Dibromtyrosin bei gelindem Erwärmen mit braunrother Farbe; wird die mit etwas Wasser verdünnte Lösung mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, so giebt das Filtrat die Piria'sche Tyrosinreaction sehr deutlich. Salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugt in der Lösung des Dibromtyrosins sofort einen weifsen Niederschlag, der beim Kochen flockig und etwas röthlichgelb wird; die überstehende geklärte Flüssigkeit zeigt einen blafs rosenrothen Schimmer. Bleizucker läfst die Lösung klar, Bleiessig dagegen erzeugt einen weifsen flockigen Niederschlag: Dibromtyrosinblei; Kupfervitriol erzeugt keine Veränderung.

Das Dibromtyrosin verliert bis auf 120° erhitzt sein Krystallwasser vollständig; wird es stärker erhitzt, so bräunt es sich, bläht sich auf und verbrennt mit dem Geruche nach Phenylverbindungen.

Durch Natriumamalgam wird das Dibromtyrosin leicht und vollständig zersetzt; alles Brom ist an Natrium gebunden wenn die Einwirkung lange genug gewährt hatte. Dagegen läfst sich durch Kochen mit Silberoxyd oder fein vertheiltem Silber das Brom nicht eliminiren. Schliefst man Dibromtyrosinlösung mit fein vertheiltem metallischem Silber oder auch wohl mit frisch gefälltem Silberoxyd in eine Röhre ein und erwärmt im Oelbade auf 160°, so findet vollständige Zersetzung statt; die Innenwand des Glases zeigt einen schönen Silberspiegel, beim Eröffnen der Röhre entweichen Gase mit grofser Heftigkeit, und der Inhalt der Röhre besteht aus Bromsilber und einer dunkelgelben Flüssigkeit, die sauer reagirt. Wird die letztere mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die Lösung concentrirt und mit Salzsäure versetzt, so scheiden sich Kryställchen aus, die den Geruch der Bromphenylsäure besitzen und in der That auch Brom enthalten. Zu einer näheren Untersuchung all dieser Zersetzungsproducte reichte mein Material vorläufig nicht aus.

Verbindungen des Dibromtyrosins. Die Verbindungen des Dibromtyrosins sind in den meisten Stücken denen des Tyrosins selbst analog. So wie dieses verbindet es sich mit Metallen und mit Säuren; doch gelingt es leichter, die Verbindungen mit Säuren rein darzustellen. Eine Ammoniakverbindung scheint nicht zu existiren, oder sehr wenig beständig zu sein. Die ammoniakalischen Lösungen des Dibromtyrosins werden weder durch Weingeist, noch durch Aether gefällt, und verlieren beim Abdampfen sämmtliches Ammoniak, es bleibt reines Dibromtyrosin zurück. Auch die Natron- und Kaliverbindung darzustellen gelang nicht. Wird Natron- oder Kalilauge mit Dibromtyrosin gesättigt, so erhält man eine Lösung, die durch Weingeist nicht gefällt wird. Dampft man sie ab, so findet Zersetzung des Dibromtyrosins statt; es bildet sich Brommetall und es bleibt ein brauner Rückstand. Gegen

kohlensaure alkalische Erden verhält sich das Dibromtyrosin wie das Tyrosin selbst; es treibt die Kohlensäure aus, und es bilden sich sehr lösliche Verbindungen, die in keiner Weise krystallisirt erhalten werden konnten. Ich habe auch deshalb nicht versucht, sie zu analysiren. Eine Bleiverbindung erhält man durch Fällung einer Dibromtyrosinlösung mit Bleiessig in Gestalt eines flockigen weifsen Niederschlags; bei der Analyse dieses Niederschlags erhielt ich Zahlen, die darauf hinwiesen, dafs er keine chemisch reine Verbindung war. — Näher untersucht und analysirt wurden folgende leicht rein zu gewinnende Verbindungen :

Dibromtyrosin-Silber. Es scheinen ähnlich wie beim Tyrosin selbst zwei Silberverbindungen zu existiren, eine mit 2 und eine mit 1 Aeq. Silber. Erstere erhält man in Gestalt eines dicken weifsen krystallinischen Niederschlags, wenn man zu einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber unter Umrühren eine gesättigte ammoniakalische Dibromtyrosinlösung setzt, und dafür Sorge trägt, dafs die Lösung nicht den Geruch nach Ammoniak annimmt. Der Niederschlag läfst sich mit Wasser, in welchem er sehr wenig löslich ist, sehr gut auswaschen und wird am Lichte etwas bräunlich. Salpetersäure zerlegt beim Erwärmen die Verbindung sehr rasch, es scheidet sich Bromsilber aus und Dinitrotyrosin geht in Lösung; es läfst sich auf diese Weise der Brom- und Silbergehalt der Verbindung gleichzeitig bestimmen.

Unter dem Mikroscop untersucht erweist sich die Verbindung aus wohlausgebildeten säulenförmigen Krystallen bestehend.

Von der Verbindung verloren bei 100° :

0,5096	Grm.	0,0329	Wasser	= 6,45 pC.
0,4728	„	0,030	„	= 6,34 „
0,4080	„	0,0266	„	= 6,52 „

0,1138 Grm. 0,0070 Wasser = 6,15 pC.

0,4168 „ 0,0262 „ = 6,25 „

0,4550 „ 0,0276 „ = 6,07 „

0,3193 Grm. der Verbindung gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2339 Kohlensäure und 0,0483 Wasser.

0,4342 Grm. gaben 0,2937 Bromsilber = 0,1687 Silber und 0,1249 Brom.

0,1068 Grm. gaben 0,0705 Bromsilber = 0,030 Brom u. 0,0405 Silber.

Hieraus berechnet sich für die krystallisirte Silberverbindung die Formel

$$C_{18}H_7Ag_2Br_2NO_6 + 4\ aq.$$

Der berechnete Krystallwassergehalt beträgt 6,11 pC., gefunden wurden im Mittel aus sechs Beobachtungen 6,29 pC.

Für die bei 100° C. getrocknete Verbindung berechnen sich folgende Werthe:

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	19,53	19,98	—
7 „	Wasserstoff	7	1,27	1,68	—
2 „	Silber	216	39,05	38,86	37,92
2 „	Brom	160	28,93	28,76	28,09
1 „	Stickstoff	14	2,53	—	—
6 „	Sauerstoff	48	8,69	—	—
		553	100,00.		

Wird die von obiger Silberverbindung abfiltrirte Flüssigkeit annähernd mit Salpetersäure neutralisirt, so erhält man einen neuen Niederschlag, der die Verbindung $C_{18}H_8AgBr_2NO_6$ zu enthalten scheint. Bei der Analyse dieses Niederschlags erhielt ich für den Silbergehalt Zahlen, die zwischen denen der ersten und der letzterwähnten Verbindung mitten inne lagen; er war demnach wahrscheinlich ein Gemenge der beiden Verbindungen.

Schwefelsaures Dibromtyrosin. — Diese Verbindung erhält man leicht, wenn man Dibromtyrosin in verdünnte

Schwefelsäure bis zur Sättigung einträgt, einige Zeit unter öfterem Umschütteln stehen läfst, filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überläfst. Das Salz schiefst in wohlausgebildeten weifsen, oft sternförmig gruppirten säulenförmigen Krystallen an. Es schmeckt schwach sauer, röthet Lackmus, ist in Wasser und Weingeist löslich und enthält kein Krystallwasser.

0,3606 Grm. verloren bei 100° nicht merklich an Gewicht und gaben 0,1061 schwefelsauren Baryt = 12,37 pC. Schwefelsäurehydrat, entsprechend der Formel :

$$2\,(C_{18}H_9Br_2NO_6),\ S_2O_6,\ 2\,HO.$$

	berechnet		gefunden
2 Aeq. Dibromtyrosin	678	87,35	87,63
1 „ Schwefelsäurehydrat	98	12,65	12,37
	776	100,00	100,00.

Bromwasserstoffsaures Dibromtyrosin. Dieses Salz bildet sich bei der directen Einwirkung des Broms auf Tyrosin, wie oben erörtert wurde; man erhält es aber auch, wenn man Dibromtyrosin in Bromwasserstoffsäure bis zur Sättigung auflöst, die Lösung einige Zeit an einem kühlen Orte stehen läfst, und die filtrirte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überläfst. Das Salz krystallisirt in feinen, wawellitähnlich gruppirten seideglänzenden Nadeln, schmeckt angenehm sauer und enthält kein Krystallwasser. Es ist in Wasser und Weingeist löslich. Kocht man die wässerige Lösung, so wird die Verbindung zerlegt; sie kann aber bei 100°, wenn vorher gut lufttrocken, ohne Zersetzung getrocknet werden.

0,4362 Grm. Substanz gaben in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt 0,1986 Bromsilber = 19,61 pC. Bromwasserstoff, entsprechend der Formel :

$$C_{18}H_9Br_2NO_6,\ HBr.$$

	berechnet		gefunden
1 Aeq. Dibromtyrosin	339	80,71	80,39
1 „ Bromwasserstoff	81	19,29	19,61
	420	100,00	100,00.

Salzsaures Dibromtyrosin. Bildungs- und Darstellungsweise dieser in feinen glänzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung sind dieselben, wie jene des bromwasserstoffsauren Dibromtyrosins; dasselbe gilt von den Löslichkeitsverhältnissen. Das Salz enthält aber Krystallwasser, welches es bei 120° vollständig verliert.

0,4248 Grm. verloren bei 120° getrocknet 0,0296 Grm. Wasser = 6,96 pC.

0,4381 Grm. vorloren bei 120° getrocknet 0,0303 Grm. Wasser = 6,91 pC.

0,4248 Grm. gaben 0,1445 Chlorsilber.

0,4381 „ „ 0,1520 „

entsprechend der Formel :

$$C_{18}H_9Br_2NO_6, HCl + 3 aq.$$

		berechnet		gefunden	
1 Aeq.	Dibromtyrosin	339	84,24	84,40	84,27
1 „	Salzsäure	36,5	9,06	8,64	8,82
3 „	Wasser	27	6,70	6,96	6,91
		402,5	100,00	100,00	100,00.

Der bei beiden Analysen beobachtete geringe Ueberschufs an Krystallwasser und das Minus an Salzsäure möchte wohl darin seine Erklärung finden, dafs beim Trocknen bei 120° eine Spur von Salzsäure bereits entweicht.

Erlangen, 13. October 1862.

Asparagin in der Wurzel von *Scorzonera hispanica*;

von *Demselben.*

Vor längerer Zeit theilte mir Herr Prof. Leikauf in Nürnberg Krystalle einer organischen Verbindung mit, die

er aus der Wurzel von *Scorzonera hispanica* (unter dem Namen *Schwarzwurzel* in unserer Gegend häufig als Gemüse genossen) erhalten hatte. Erst in letzterer Zeit kam ich dazu, seiner Aufforderung, diese Krystalle näher zu untersuchen, zu entsprechen.

Die Krystalle waren farblos, glänzend, wohl ausgebildet, gehörten dem rhombischen System an, und zeigten vollkommen den Habitus der Krystalle des Asparagins. Die nähere Untersuchung ergab in der That, dafs sie Asparagin waren. Bei der von Herrn Klincksieck, meinem Assistenten, vorgenommenen Analyse lieferten sie Zahlen, die mit den für das Asparagin berechneten genügend übereinstimmten.

0,352 Grm. der bei 100° getrockneten Krystalle gaben mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,4693 Kohlensäure und 0,200 Wasser.

0,2755 Grm. Substanz mit Natronkalk und vorgeschlagener Oxalsäure verbrannt gaben Ammoniak entsprechend 4,2 CC. Natronlauge (1 CC. = 0,031 NaO = 0,014 N)

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	36,36	36,35
Wasserstoff	6,06	6,31
Stickstoff	21,21	21,40
Sauerstoff	36,37	34,94
	100,00	100,00.

Von dem Vorkommen des Asparagins in der Wurzel der *Scorzonera hispanica* habe ich mich überdiefs durch einen besonderen Versuch überzeugt. 2 Pfd. der frischen Wurzel mit Wasser ausgezogen und der Dialyse nach Graham unterworfen, gaben nach dem Abdampfen des in einem Zeitraume von 24 Stunden erhaltenen Dialysats eine reichliche Krystallisation wenig gefärbten Asparagins, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Knochenkohle vollkommen rein erhalten wurde.

Zwei Pfund Schwarzwurzel gaben etwa 6 Grm. vollkommen reines Asparagin. Dieselbe kann demnach zur Darstellung des Asparagins mit Vortheil benutzt werden.

Ueber Salpetersäurebestimmung;

von *M. Siewert.*

Schon L. Gmelin *) hatte darauf aufmerksam gemacht, dafs die Salpetersäure durch Wasserstoff in *statu nascenti* in Ammoniak übergeführt werde, und dafs es vielleicht möglich sei, hierauf eine Methode zu ihrer Bestimmung zu gründen. Martin **) hatte es versucht, Gmelin's Vorschlag in die Praxis einzuführen, jedoch ohne Nachahmung zu finden, und Schulze's ***) verbesserte Methode scheint auch mehr zur qualitativen Bestimmung benutzt, überhaupt wenig in Anwendung gekommen zu sein, weil meistens das Verfahren von Pelouze †) vorgezogen wurde.

Bei meinen Versuchen über die Bestimmung des Stickstoffs in seinen Sauerstoffverbindungen ging ich von dem Gedanken aus, dafs eine Methode, die es möglich mache, den Stickstoff der Salpetersäure *vollkommen* in Ammoniak überzuführen, auch für die Analyse organischer Nitroproducte brauchbar sein müsse. Denn es ist nicht zu leugnen, dafs diese Körper hauptsächlich defshalb so wenig untersucht sind, weil jeder Bearbeiter vor der umständlichen

*) Lehrb. der Chemie I, 828.

**) Journ. f. pract. Chemie LXI, 247.

***) Chem. Centralbl. 1861, 8. 657 u. 833.

†) Diese Annalen LXIV, 400.

und zeitraubenden Bestimmung des Stickstoffs in Gasform zurückschreckt. Zur Zeit, als ich mich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen anfing, war mir die Arbeit von Schulze noch unbekannt, und ich kam, nachdem ich die Angaben von Martin als wenig brauchbar erkannt, ganz selbstständig auf die schon von Schulze vorgeschlagene Reduction in alkalischer Flüssigkeit. Die Gefahr des Uebersteigens der wässerigen alkalischen Flüssigkeit bei der Destillation habe ich dadurch zu beseitigen versucht, dafs die wässerige Flüssigkeit durch eine alkoholische ersetzt wurde; auch habe ich immer ein Gemenge von Eisen- und Zinkfeile zur Wasserstoffentwickelung benutzt, und zwar auf 1,01 Grm. Salpeter, entsprechend $^1/_{100}$ Atom oder 0,54 Grm. NO^5, welche durch Reduction 0,17 Grm. NH^3 liefern, die ihrerseits 10 CC. Normalschwefelsäure sättigen, 4 Grm. Eisen- und 8 bis 10 Grm. Zinkfeile, 16 Grm. festes Kalihydrat und 100 CC. Alkohol von 0,825 spec. Gew.

Der benutzte Apparat (Fig. 3 auf Tafel II) ist sehr einfach. Der Entwickelungskolben *A* fafste 300 bis 350 CC.; die beiden Kölbchen *B* und *C*, von 150 bis 200 CC. Inhalt, sind, wie es die Figur erläutert, durch eine doppelt gebogene Röhre *b* mittelst doppelt durchbohrter Korke luftdicht mit einander verbunden. Nachdem in *B* eine mehr als zur Sättigung des entstehenden Ammoniaks genügende Menge titrirter Schwefelsäure vorgeschlagen ist, wird der Apparat völlig zusammengefügt. Das zweifach gebogene Entwickelungsrohr *a* ist an beiden Enden schräg abgeschliffen; das kleine Rohr *c* dient zum Einführen eines Lackmusstreifens während der Destillation, um zu erfahren, ob genügende Absorption stattfinde, und nach der Destillation, um die Flüssigkeiten in *B* und *C* beliebig aus einem Kölbchen in das andere überführen zu können.

Nach vollständiger Zusammenfügung des ganzen Appa-

rates kann man die Gasentwickelung in der Kälte sich erst vollenden lassen, oder dieselbe gleich von Anfang durch eine kleine Flamme verstärken. Nach Verlauf einer halben Stunde beginnt dann das gebildete Ammoniak in dem Mafse überzugehen, als der Alkohol abdestillirt. Sobald der letztere völlig aus dem Entwickelungskolben entfernt ist, pflegen nur noch Spuren von Ammoniak im Kolben zurückgeblieben zu sein; um auch diese überzutreiben, mufs man entweder bei verringerter Flamme, um ein Uebersteigen zu vermeiden, so lange erhitzen, bis sich Wasserdämpfe im Entwickelungsrohr (*a*) zeigen, oder man giefst schnell noch ein- oder zweimal 10 bis 15 CC. Alkohol in den Entwickelungskolben nach, und destillirt dieselben wieder ab. Nach zwei- bis dreistündiger Destillation kann die Menge des gebildeten Ammoniaks durch Titrirung der überschüssig vorgeschlagenen Schwefelsäure mit Normalnatron bestimmt werden.

1) 1,01 Grm. KO, NO^5 mit der oben erwähnten Menge von Zink- und Eisenfeile und Kalihydrat, 20 CC. Wasser und 100 CC. Alkohol destillirt, gaben ein Destillat, das genau 10 CC. Normalschwefelsäure sättigte, also genau 100 pC. KO, NO^5 entsprach.

2) 1,01 Grm. KO, NO^5 mit 20 CC. Wasser und 50 CC. Alkohol destillirt, gaben ein Destillat, das nur 9,7 CC. N.-SO_3 sättigte, also nur 97 pC. KO, NO^5 entsprach.

3) 1,01 Grm. KO, NO^5 mit 100 CC. Alkohol ohne Wasser destillirt, gaben ein völlig richtiges Resultat.

4) 0,101 Grm. KO, NO^5 mit 2 Grm. Zink-Eisenfeile, 2 Grm. KO, HO und 50 CC. Alkohol destillirt, gaben ein genau 1 CC. N.-SO^3 sättigendes Destillat.

5) 1,805 Grm. bei 110° C. getrockneter BaO, NO^5 mit 4 Grm. Eisen- und 10 Grm. Zinkfeile, 16 Grm. KO, HO mit 20 CC. Wasser und 100 CC. Alkohol, und

6) dieselben Mengen mit 100 CC. Alkohol allein destillirt gaben völlig richtige Resultate.

7) 1,655 Grm. bei 110° C. getrocknetes PbO, NO^5 mit obiger Wasserstoffentwickelungsmischung, Wasser und Alkohol,

8) dieselben Mengen nur mit Alkohol destillirt gaben ebenfalls richtige Resultate, d. h. ein genau 10 CC. N.-SO^3 sättigendes Destillat.

9) 0,85 Grm. eines bei 110° C. getrockneten käuflichen Chilisalpeters, wie er in der Schwefelsäurefabrik von Prefsler bei Halle verarbeitet wird, gaben ein Destillat, das 9,88 CC. N.-SO^3 sättigte, entsprechend 98,80 pC. NaO, NO^5.

Der Controle wegen wurden die anderen Bestandtheile auf dem gewöhnlichen analytischen Wege bestimmt und gefunden :

	0,3 pC.	unlöslicher Rückstand
	0,375 „	MgO, SO^3
	0,249 „	MgCl
	0,392 „	NaCl
	1,316 „	
dazu	98,800 „	NaO, NO^5
	100,116.	

Für die Bestimmung der Salpetersäure resp. des Radicales derselben in flüchtigen organischen Verbindungen, z. B. salpetersaurem Aethyloxyd, Nitrobenzin u. s. w., läfst sich die Methode noch nicht anwenden, und es ist mir bisher auch noch nicht gelungen, eine solche Veränderung in der Methode zu finden, die es möglich machte, eine absolute Genauigkeit in der Stickstoffbestimmung zu erreichen. Selbst wenn man in der Kälte die Umwandlung der Salpetersäure in den flüchtigen organischen Verbindungen durch Wasserstoff in *statu nascenti* versucht, wird immer ein geringer Theil der Verbindungen mit dem überschüssig sich entwickelnden Wasserstoff unzersetzt entweichen. Andererseits liegt z. B. bei der Umwandlung des Nitrobenzins noch ein zweiter Uebelstand darin, dafs das gebildete Anilin nicht mit den Alkoholdämpfen überdestillirt; vielleicht auch in diesem speciellen Falle darin, dafs das eben gebildete Anilin mit dem noch vorhandenen nicht umgewandelten Nitrobenzin in Wirkung tritt und Veranlassung zur Bildung eines neuen Körpers giebt. Als die

alkoholische Flüssigkeit eines solchen verunglückten Versuches, in der das Nitrobenzin zwar völlig umgewandelt, aber ein Theil unzersetzt in die vorgeschlagene Schwefelsäure übergegangen war, dazu benutzt wurde, sie mit Schwefelsäure zu neutralisiren, in der Absicht, die zur Trockne gebrachten Salze (schwefelsaures Zinkoxyd, Kali und Anilin) mit Natronkalk zu glühen, um zu erfahren, wie viel Nitrobenzin auf diese Weise umgewandelt sei, zeigte sich das gebildete, auf der Flüssigkeit schwimmende rothe Oel, das nach der Voraussetzung Anilin sein mufste, nach Uebersättigung mit Schwefelsäure nicht in Wasser löslich. Da ich jedoch die Sache nicht weiter verfolgt habe, weifs ich nicht, ob der gebildete Körper Anilin oder ein anderer Stoff gewesen ist.

Salpetersaures Aethyloxyd.

1) 0,94 Grm. in der gewöhnlichen Weise reducirt, gaben ein Destillat, das 8,25 CC. Normalschwefelsäure sättigte; es waren also nur 82,5 pC. des Aethers umgewandelt worden.

2) 1,38 Grm. gaben in derselben Weise ein Destillat, das statt 15 CC. nur 13,9 CC. Normalschwefelsäure sättigte; es waren also 92,69 pC. des Aethers umgewandelt.

Ich versuchte die Umwandlung dadurch vollständiger zu machen, dafs ich eine gewogene Menge des Aethers erst 12 Stunden unter häufigem Umschütteln mit alkoholischer Kalilösung im verschlossenen Kolben stehen liefs.

3) 1,53 Grm. des bei 87° C. siedenden Aethers, der mehrmals rectificirt war, gaben ein 15 CC. Normalschwefelsäure sättigendes Destillat, entsprechend 0,255 Grm. NH^3 = 98,08 pC. salpetersauren Aethyloxyds.

Ich legte mir die Frage vor, ob bei der Einwirkung des Wasserstoffs in *statu nascenti* aus dem Aether Aethylamin gebildet würde. Der Versuch ergab im Ganzen ein negatives Resultat, da nur Spuren gebildeten Aethylamins im Destillat entdeckt werden konnten. Zu dem Zwecke wurden die überdestillirenden ammoniakalischen Producte in Salzsäure aufge-

fangen und nach der Destillation im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die völlig trockene Salzmasse hatte allerdings nach 48stündigem Stehen an der Luft etwas Feuchtigkeit angezogen, was auf einen geringen Gehalt als salzsaurem Aethylamin hindeutete. Dieselbe wurde in absolutem Alkohol aufgenommen, der ungelöste Salmiak abfiltrirt und die alkoholische Lösung mit Platinchlorid unter Zusatz von Aether gefällt. Das Gewicht des erhaltenen Platindoppelsalzes betrug 1,7066 Grm., welches nach vorsichtigem Glühen 0,7506 Grm. Platin hinterliefs; dieses entspräche 1,6945 Grm. Ammoniumplatinchlorid, so dafs die Menge des gebildeten Aethylamins nur eine spurenhafte zu nennen ist.

Salpetersaurer Harnstoff.

Da das Atomgewicht dieses Körpers 123 ist, wurden :

1) 1,23 Grm. abgewogen und zur Destillation mit Fe, Zn, KO und Alkohol verwandt, aber 40 CC. Normalschwefelsäure statt 20 CC. vorgeschlagen, da ein Atom des Salzes 3 At. Ammoniak liefern mufste. Nach einmaliger Destillation zur Trockne ergab sich, dafs das Destillat nur 26,4 CC. Normalschwefelsäure gesättigt hatte. Es wurden daher in den Destillationskolben noch 50 CC. Alkohol nachgegossen und nochmals bei 10 CC. vorgeschlagener Normalschwefelsäure destillirt; das Destillat hatte nun noch genau 3,6 CC. Säure gesättigt. Es war also die gesammte Menge des salpetersauren Harnstoffs in NH^3 umgewandelt worden.
2) 0,615 Grm. Salz wurden mit 10 CC. HO, 10 Grm. KO, 600 CC. Alkohol destillirt und lieferten ein 10 CC. Normalschwefelsäure sättigendes Destillat; also war hier nur die Menge des im salpetersauren Salze enthaltenen Harnstoffs durch Destillation mit alkoholischer Kalilösung in Ammoniak übergeführt worden.

Harnsäure

lieferte weder bei Destillation mit einer alkoholischen Kalilösung, noch mit der Reductionsmischung ein ammoniakhaltiges Destillat.

Guano.

1) 1 Grm. Guano mit 10 Grm. KO, HO und 100 CC. Alkohol destillirt gab ein 6,08 CC. N.-SO^3 sättigendes Destillat. Der Rückstand im Kolben wurde genau mit Schwefelsäure neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Natronkalk verbrannt, wobei ein 3,24 CC. N.-SO^3 sättigendes Destillat erhalten wurde.
2) 1 Grm. Guano mit der Wasserstoffentwickelungsmischung destillirt gab ein 6,08 CC. N.-SO^3 sättigendes Destillat.
3) 1 Grm. Guano mit Natronkalk verbrannt, gab ein 9,17 CC. N.-SO^3 sättigendes Destillat.

Aus den drei Analysen ergab sich somit, dafs der Guano überhaupt 12,84 pC. Stickstoff, aber keine salpetersauren Salze enthielt, und dafs wahrscheinlich 8,47 pC. Stickstoff im Mittel auf Gehalt an Harnstoff und Ammoniaksalzen zu rechnen waren, der Rest aber auf einen Gehalt an Harnsäure oder anderen organischen stickstoffhaltigen Excreten, die, wie die Harnsäure, durch Destillation mit alkoholischer Kalilösung oder einer Wasserstoffentwickelungsmischung nicht zersetzt werden.

Haferextract,

bereitet durch Zerquetschen der noch grünen Pflanze während der Fruchtbildung, lieferte sowohl mit alkoholischer Kalilösung allein, als auch mit der Wasserstoffentwickelungsmischung destillirt das gleiche Resultat, nämlich ein 0,15 pC. Ammoniak haltendes Destillat, so dafs der Saft der grünen Haferpflanze keine salpetersauren Salze zu enthalten scheint.

Pikrinsäure.

Da das Atomgewicht der Pikrinsäure 229 ist, ferner ein Aequivalent der Säure 3 Atome Stickstoff enthält, welche möglicherweise 3 Aequivalente Ammoniak durch Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascenti* liefern konnten, so wurde ein Drittel des Atomgewichtes = 0,7633 Grm. der Untersuchung unterworfen. Wurde in dieser Quantität angewandter

Substanz die ganze Menge des im Radical Trinitrophenyl an Sauerstoff gebundenen Stickstoffs in Ammoniak übergeführt, dann mufste ein Destillat erhalten werden, das 10 CC. N.-SO^3 sättigte. Es wurde jedoch ein Destillat erhalten, das nur 3,3 CC. N.-SO^3 sättigte, mithin statt 18,34 nur 6,05 pC. N, d. h. nahezu ein Drittel des in der angewendeten Menge Pikrinsäure enthaltenen Stickstoffs.

Hierauf wurde dieselbe Menge Pikrinsäure mit Kalihydrat und Alkohol allein destillirt, und ebenfalls ein ammoniakhaltendes Destillat erhalten. Da jedoch, aus Furcht vor einer Explosion, die Flüssigkeit nicht zur Trockne destillirt wurde, enthielt das Destillat nur 2,38 pC. N, hatte also nur 1,3 CC. N.-SO^3 gesättigt.

Da nun schon durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung allein die Pikrinsäure in Ammoniak und einen anderen, noch nicht näher untersuchten Körper zerfällt, und wahrscheinlich bei völliger Zersetzung durch Kali eben so viel Stickstoff in Ammoniakform ausgetrieben werden wird, als bei der Einwirkung des Wasserstoffs in *statu nascenti* entsteht, so scheint es fast, als ob die bisherige Annahme nicht ganz richtig sei, dafs die Stellung, welche die drei Atome Stickstoff in der Pikrinsäure einnehmen, eine gleiche sei, d. h. dafs die Pikrinsäure *nicht* als ein Trinitroproduct angesehen werden könne.

Die aus der Pikrinsäure entstehende neue Verbindung scheint nach meinen bisherigen Beobachtungen nicht Pikrinsäure zu sein; ich behalte mir, da ich die Untersuchung noch nicht beendigt habe, defshalb weitere Mittheilungen vor.

Schiefsbaumwolle

wurde zuerst in Aether-Alkohol gelöst, die klare Lösung zur Trockne verdunstet, um wieder, wie bei der Pikrinsäure, aus den gleichen Gründen genau ein Drittel des Atomgewichts abwiegen

zu können. Da die so erhaltene trockene Masse sehr dicht ist, und zu vermuthen war, es möchte sich ein Theil der Wirkung des Wasserstoffs entziehen, wenn er nicht vorher in Lösung übergeführt wäre, so wurden die abgewogenen Mengen (0,99 Grm.) jedesmal erst in dem zur Reduction und Destillation dienenden Kolben durch 24stündiges Stehenlassen und Schütteln oder durch geringe Erwärmung im Wasserbade in Lösung übergeführt, ehe die Wasserstoffentwickelungsmischung zugegeben wurde. Die drei fast übereinstimmenden Versuche lieferten Destillate, welche resp. 6,7 CC., 6,45 CC. und 6,5 CC. N.-SO^3 sättigten, während der Berechnung nach 10 CC. Normalsäure gesättigt werden sollten. Die beiden Stickstoffatome, welche als Ammoniak während der Destillation aus der Schiefsbaumwolle ausgetreten sind, scheinen somit auch in dieser Verbindung eine andere Stellung in der Moleculargruppirung einzunehmen, als das dritte.

Ueber den bei dieser Reduction aus der Schiefsbaumwolle entstehenden Körper bin ich vorläufig noch völlig im Unklaren; derselbe scheint jedoch die Eigenschaft zu besitzen, Kupferoxydul aus der Fehling'schen Lösung zu reduciren.

Wenn somit die so eben angegebene Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in salpetersauren Salzen zwar für die unorganischen Verbindungen Anwendung finden kann, nicht aber auf die flüchtigen organischen Verbindungen oder die Nitroproducte, so liefert sie vielleicht doch ein Moment für die Beurtheilung der Gruppirung der Elemente in diesen Körpern.

Privatlaboratorium zu Halle, im October 1862.

Ueber die Verbindungen des Schwefeleisens mit Stickstoffoxyd;

von Dr. ***Porzczinsky*** aus Odessa.

Die Thatsache, dafs Schwefeleisen mit Stickstoffoxyd in gewisse lösliche Verbindungen eingeht, ist schon lange bekannt und in den älteren Handbüchern der Chemie bei der Besprechung der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Lösungen der Nitroprussidsalze bereits erwähnt. Doch gebührt das erste Verdienst Roussin, diesen Gegenstand näher ins Auge gefafst zu haben, so wie die Entdeckung, dafs in den betreffenden Verbindungen die Molecule des Eisens vermittelst der Reagentien direct nicht nachzuweisen sind; die Resultate seiner interessanten Beobachtung wurden durch Bussy der französischen Academie vorgelegt und in Compt. rend. XLVI, 224 im Jahre 1858 beschrieben und der Oeffentlichkeit übergeben. Nach dieser Zeit wurde jene Beobachtung nicht wieder erwähnt und gerieth in Vergessenheit, so dafs weder von Roussin noch von anderen Chemikern neue Versuche veröffentlicht wurden *). Auf Veranlassung meines hochverdienten Lehrers, Hrn. Prof. Lehmann in Jena, nahm ich jene Arbeit wieder auf, um ein näheres Studium dieser Verbindungen vorzunehmen, in der Absicht, durch diese neuen Arbeiten einiges Licht über die innere Zusammensetzung der noch lange nicht hinlänglich bekannten Nitroprussidsalze zu erhalten. Indessen hat sich, trotz der Uebereinstimmung meiner Präparate in Bezug auf physikalische Eigenschaften derselben mit jenen von Roussin

*) Vgl. Roussin's Abhandlung in Ann. chim. phys. [3] LII, 285 und diesen Annalen CVII, 120. *D. R.*

dargestellten, die Zusammensetzung als eine wesentlich andere erwiesen, so dafs die Formel, die Roussin diesen Verbindungen zuschreibt, als fehlerhaft zu bezeichnen ist.

Roussin stellte seine erste Verbindung dar, indem er die Lösung von salpetrigsaurem Alkali mit Schwefelammonium zusammenbrachte und tropfenweise eine Lösung von Eisenoxyd- oder Eisenoxydulsalz hinzufügte. Nach kurzem Kochen und Durchfiltriren jener Flüssigkeit setzten sich beim Erkalten des Filtrates kleine prismatische Nadeln ab, denen er, ohne näher die procentische Zusammensetzung jener Verbindung anzugeben, folgende Formel zuschreibt :

$$FeSNO_2 + Fe_2S_3NO_2 + HS.$$

Zur Darstellung der betreffenden Verbindung habe ich nicht allein die oben erwähnte Methode benutzt, sondern auch, um die umständliche Bereitung des dazu nothwendigen salpetrigsauren Alkali's zu umgehen, einen vortheilhafteren Weg einzuschlagen versucht. Als einfachste Bereitung dieser Verbindung kann ich folgende Methode empfehlen : Eisenoxydulsalzlösung wird so lange mit Stickstoffoxyd gesättigt, als dasselbe absorbirt wird, hierauf mit einer Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium behandelt, bis eine vollkommen neutrale Reaction resultirt. Nach dem Erwärmen jener Mischung bis auf 100° C. wird dieselbe vorsichtig durchfiltrirt. Man erhält nach diesen Operationen eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche beim langsamen Abdampfen schöne Krystallnadeln, die büschelförmig gruppirt sind, absetzt. Diese Krystalle sind sehr löslich in Wasser und Alkohol und zerfliefslich in Aether. — Um dieselben von fremden Salzen zu befreien, löst man diese Krystalle in absolutem Alkohol und überläfst dieselben zu wiederholten Malen der Krystallisation. Nach einiger Zeit setzen sich ziemlich grofse Krystalle von schwarzer Farbe und lebhaftem Pechglanze ab. Dieselben sind dem monoklinoëdrischen System angehörend und zwar von

tafelförmiger Form. Die Zeichnung Fig. 4 auf Tafel II wird diese Verhältnisse näher erläutern. Es sind dieses Krystalle, bei welchen die Endfläche *o* gegen die übrigen Flächen entschieden prädominirt; die hier mitcombinirten, mit *s* bezeichneten Prismaflächen bilden zu einander die rhombischen Winkel von 124° und 46° (56°? *D. R.*). Ihnen untergeordnet sind theils die Flächen einer halben Pyramide *m*, theils die horizontalen Prismaflächen *r*.

Diese Krystalle zersetzen sich an der Luft höchst langsam, wenn nämlich dieselben vollkommen rein sind; die ursprünglichen Krystallnadeln jedoch unterliegen einer bei weitem schnelleren Zersetzung, und man bemerkt schon nach einigen 24 Stunden die Entwickelung des Stickstoffoxyds und den rostfarbigen Anflug derselben. Beim Erwärmen dieser Krystalle bis auf 115° C. erleiden sie keine Gewichtsveränderung; erwärmt man dieselben jedoch bis 160° C., so verglimmen sie, wobei Stickstoffoxyd und Wasser entweichen. Die quantitative Analyse dieser bei 100° C. getrockneten Krystalle ergab folgende procentische Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet
Eisen	39,90	40,00
Schwefel	21,04	22,87
Stickstoffoxyd	28,69	28,56
Wasser	8,22	8,57.

Aus dieser Zusammensetzung läfst sich folgende Formel zusammenstellen :

$$FeSFe_2S_2(NO_2)_2 + 2\,HO.$$

Diese Formel entspricht auch den nachfolgenden Verbindungen.

Diese Verbindung wird im Allgemeinen durch stärkere Säuren zersetzt. Es entwickelt sich dabei Schwefelwasserstoff, ohne jedoch die Lösung zu entfärben. Das schwarze Colorit derselben verschwindet hingegen beim Erwärmen.

Diese braune Färbung rührt offenbar von dem in neugebildetem Eisenoxydulsalz gelöstem Stickstoffoxyd her.

Neutrale Alkalisalze, so wie die Salze der alkalischen Erden sind ohne Einwirkung, die der schweren Metalle hingegen wirken zersetzend; besonders gilt dieses von den Metallen, die in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Man bemerkt sogleich nach dem Zusammenbringen einer Salzlösung der betreffenden Metallgruppe mit nitroschwefeleisensaurer Schwefeleisenlösung die Entwickelung des Stickstoffoxyds und einen aus der Schwefelverbindung des angewandten Metallsalzes bestehenden Niederschlag, indem das Eisen durch die freigewordene Säure in löslichen Zustand übergeführt wird. Ammoniak und Schwefelammonium zersetzen diese Verbindung nur beim Kochen und dann äufserst schwach. Aetzende Alkalien, so wie ihre Schwefelverbindungen greifen dieselben an und bilden mit diesen unter partieller Zersetzung derselben eigenthümliche Verbindungen, die sogleich näher beschrieben werden sollen.

Setzt man zu der kochenden Lösung des nitroschwefeleisensauren Schwefeleisens allmälig Aetzkali, so trübt sich Anfangs die Lösung und es scheidet sich bei fortgesetztem Kochen ein rother Niederschlag, aus Eisenoxyd bestehend, aus. Dabei findet keine Ammoniakentwickelung statt, wie Roussin in seiner Abhandlung (siehe oben) angiebt; wohl aber geschieht es, wenn Aetzkali in grofser Menge bei stürmischem Kochen zugesetzt wird. Aus dem Filtrat setzen sich, nachdem abgedampft und die zurückbleibende concentrirte Flüssigkeit unter der Luftpumpe über Schwefelsäure stehen gelassen wird, schöne schwarze Krystalle ab, welche klinorhomboidisch mit klinorhombischem Habitus sind.

Diese Krystalle sind der Luft ausgesetzt äufserst zersetzbar, indem sich dieselben sogleich mit einer Schicht von Eisenoxyd bedecken. Beim Erwärmen bis auf 100° C. ver-

lieren dieselben 16,5 pC. Wasser, bei stärkerem Erwärmen erfolgt eine ziemlich heftige Explosion. Sie sind fast in gleichen Theilen Wasser löslich, schwerer dagegen in Alkohol und vollkommen unlöslich in Aether.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser erhaltene und bei 100° C. getrocknete Krystalle wurden der chemischen Analyse unterworfen, wobei sich ihre procentische Zusammensetzung wie nachstehend erwies :

	Gefunden	Berechnet
Eisen	28,417	27,58
Schwefel	21,405	23,64
Kalium	18,385	19,21
Stickstoffoxyd	30,080	29,55.

Dieser Zusammensetzung entspricht folgende Formel :

$$KS,\ Fe_2S_2(NO_2)_2.$$

Roussin schreibt der entsprechenden von ihm dargestellten Natriumverbindung folgende Formel zu :

$$Fe_2S_3NO_4,\ 3\ NaS.$$

Die Lösung des nitroschwefeleisensauren Schwefelkaliums wird durch die Einwirkung der ätzenden Alkalien nicht verändert. Die Säuren dagegen zersetzen dieselben sehr energisch, doch hängen die Zersetzungsproducte sowohl von der Concentration der Säure, als auch von der Qualität derselben ab. Concentrirte Säuren wirken im Ueberschufs zugesetzt vollkommen zersetzend; werden ganz verdünnte Säuren allmälig zugesetzt, so bemerkt man eine sehr schwache Schwefelwasserstoffentwickelung, die Mischung verändert die Farbe und geht in ein dunkelbraunes Colorit über; wird diese Flüssigkeit abgedampft, so setzen sich beim Erkalten Krystalle von Nitroschwefeleisenschwefeleisen nebst einem unbedeutenden Rückstand von Eisenoxyd ab. Eben so verhält sich die Kohlensäure. Werden die Säuren auf einmal bis zur Neutralisation zugesetzt und die Flüssigkeit gleichzeitig erwärmt, so ent-

wickelt sich Schwefelwasserstoff in grofser Menge und es fällt ein kaffeebrauner Niederschlag nieder, der bei fortgesetztem Erwärmen schwarz wird. Dieser Niederschlag ist Anfangs in Wasser unlöslich, zersetzt sich jedoch nach einiger Zeit, indem ein Theil desselben in Wasser wieder aufgelöst wird. Auch Alkohol und Aether nehmen diesen Körper theilweise in Lösung. Wird der kaffeebraune Niederschlag sogleich, nachdem derselbe vermittelst der Säure gefällt wurde, zu wiederholten Malen mit Schwefelalkalien versetzt, so löst sich derselbe vollkommen auf und bildet das ursprüngliche Salz.

Gegenwärtig bin ich mit dem weiteren Studium dieser interessanten Verbindungen beschäftigt, und hoffe in der Kürze ausführlicher über diesen Gegenstand berichten zu können.

Von dem Uebergang aus der Acrylreihe in die Reihe der Fettkörper, und umgekehrt;

von *Ed. Linnemann.*

1) *Verhalten des Acetons gegen Brom.*

Bei Gelegenheit einer Mittheilung über das Verhalten des Benzophenons gegen Natriumamalgam habe ich vor Kurzem auch einige Betrachtungen über die Entstehung des Propylalkohols aus Aceton angestellt und die Ansicht ausgesprochen, dafs sich das Aceton, wie in anderen Fällen, so auch dem Natriumamalgam gegenüber wie sein Isomeres, der Allylalkohol, verhalte.

Unter Anderem wurde auch das gleichartige Verhalten des Acetons und des Propylalkohols gegen Brom berührt und über die durch directe Addition entstehende Verbindung einige flüchtige Mittheilungen gemacht. Vorliegende Zeilen enthalten nun die weiteren Erfahrungen, welche ich seitdem über die Natur dieser Verbindung gemacht, so wie die Rückführung ihrer Derivate in die Reihe, welcher der ursprüngliche Körper, das Aceton, angehört.

Das zu nachfolgenden Versuchen verwendete Aceton war durch mehrmalige Rectification aus käuflichem Aceton gewonnen. Der Siedepunkt desselben lag zwischen 56 und 58°.

Das Aceton verbindet sich sehr leicht mit Brom. Jeder Tropfen Brom wird unter heftigem Zischen und starker Erwärmung vom Aceton verschluckt. Gröfsere Mengen Brom lassen sich nur dann mit Aceton verbinden, wenn man beide eiskalt, unter beständigem Abkühlen zu einander giebt, und zwar so, dafs man das Brom tropfenweise in das Aceton giefst. Ein Molecul Aceton nimmt auf diese Weise mit Leichtigkeit ein Molecul Brom auf. Gegen Ende der Operation, und fast immer wenn man das Brom zu rasch zugiefst, entwickelt sich etwas Bromwasserstoff.

Manchmal jedoch verbindet sich das Aceton nicht sogleich mit dem Brom, und dieser Fall kann selbst dann eintreten, wenn man Aceton und Brom nimmt, welche sich bei einem anderen Versuch leicht verbunden hatten, eine Erscheinung, über welche schwer Rechenschaft zu geben ist. In solchen Fällen, dafs man zu einem Aceton mehrere Tropfen Brom gegeben, ohne dafs diese sogleich verschwinden, findet dann gewöhnlich nach einiger Zeit eine plötzliche Reaction statt, bei welcher unter Bromwasserstoffentwickelung das Brom verschwindet. Der Rest des Acetons, der unangegriffene Theil, hat dann merkwürdigerweise die Eigen-

schaft erlangt, sich mit jedem weiter zugesetzten Tropfen Brom sofort zu vereinigen.

Diese merkwürdige Erscheinung läfst sich mit Vortheil benutzen, um auch solches Aceton, welches sich nicht sogleich mit Brom verbinden will, zu dieser Verbindung geneigt zu machen. Man braucht nur dem Aceton etwa ein Sechstel von jener Flüssigkeit zuzugeben, welche bei der plötzlichen Reaction von Brom auf Aceton entsteht, um dem Aceton die Fähigkeit zu geben, sich mit seiner äquivalenten Menge Brom zu verbinden. Es entwickelt sich jedoch immerhin unter diesen Umständen mehr Bromwasserstoff, als bei einem Aceton, welches sich sogleich mit Brom vereinigt.

Diese Thatsache läfst es wahrscheinlich erscheinen, dafs das Aceton, um sich mit Brom zu verbinden, erst eine Umlagerung der Atome im Molecul erleiden mufs, welche manchmal sofort schon durch die Gegenwart der ersten Tropfen Brom veranlafst wird, in anderen Fällen jedoch erst nach einiger Zeit stattfindet. Das Aceton läfst sich nach dem oben Mitgetheilten durch die bei Einwirkung von Brom auf Aceton entstehenden Producte zu dieser Umlagerung seiner Atome geneigt machen, und ich will ein auffallendes Beispiel hiervon nicht unerwähnt lassen.

Ich hatte 10 Grm. Aceton mit 27 Grm. Brom versetzt, ohne dafs eine Reaction stattfand. Das Gemenge beider Körper befand sich in Eis. Etwa ein Drittel des Gemenges wurde in einen zweiten Kolben gebracht und dieser in lauwarmes Wasser gestellt. — Nach etwa drei Minuten fand eine plötzliche Reaction statt, wobei das Brom verschwand und sich etwas Bromwasserstoff entwickelte. Das Product wurde sofort in Eis gebracht und nach dem Abkühlen zum Rest des Gemenges von Brom und Aceton gegossen. Beim Zugiefsen fand die Verbindung des Acetons und des Broms

momentan unter heftiger Reaction statt, wobei sich jedoch nicht wenig Bromwasserstoff entwickelte.

Die durch directe Addition entstehende Verbindung aus Brom und Aceton, welche ich Bromaceton nenne, zeigt wenig Beständigkeit. Schon bei mittlerer Temperatur zersetzt sie sich unter Ausstofsung von Bromwasserstoff, unter Bräunung und unter Entwickelung des heftigen Geruches nach Acroleïn. Dieselbe Zersetzung findet bei der Destillation statt, es entweichen Ströme gasförmiger Bromwasserstoffsäure, es tritt starke Verkohlung ein, und das übergehende Destillat zeigt im höchsten Grad die heftig auf die Schleimhäute der Nase und des Auges wirkende Eigenschaft des Acroleïns.

Setzt man eine unter Austritt von Bromwasserstoff stattfindende Zersetzung des Bromacetons voraus, so ist die Möglichkeit zur Bildung von folgenden, theils isomeren Körpern gegeben :

C_3H_6O, Br_2

	— 1 BrH :	— 2 BrH :	
Brompropionyl	C_3H_5O, Br.	Acroleïn	C_3H_4O.
Epibromhydrin	C_3H_5Br, O.		
Bromwasserstoffs. Acroleïn	C_3H_4O, HBr.		

Es läfst sich die Gegenwart aller dieser Körper unter den Zersetzungsproducten des Bromacetons nachweisen.

Durch einfache Destillation kann diese Zersetzung weder vollständig noch glatt bezweckt werden. Das übergehende Destillat entwickelt bei jeder Destillation von Neuem Bromwasserstoff und hinterläfst einen kohligen Rückstand. Festes Aetzkali wirkt sehr heftig auf Bromaceton ein. Es destillirt eine Flüssigkeit, welche ganz dem durch einfache Destillation erhaltenen Destillat gleicht. Bei wiederholter Destillation über Kali verschwindet der Geruch nach Acroleïn und man erhält ein Gemenge von Aceton und einer bei 135 bis 140° siedenden Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit ist schwerer als

Wasser, unlöslich in demselben, besitzt einen angenehm ätherischen Geruch, zeigt nach mehrmaligen Rectificationen den Siedepunkt des Epibromhydrins und verbindet sich wie dieses unter Erwärmung mit rauchender Salzsäure zu einer angenehm nach Chloroform riechenden Verbindung. — In der Hoffnung, das Acroleïn isolirt zu erhalten, wurde das Bromaceton über Bleioxyd destillirt. Das Bleioxyd wurde allmälig in kleinen Mengen in das Bromaceton eingetragen, bis zum Ueberschufs, und dann abdestillirt. Das aus zwei Schichten bestehende Destillat wurde aus dem Wasserbad rectificirt, wobei zwischen 50 und 70° eine homogene, stark nach Acroleïn riechende Flüssigkeit überging. Diese ist ein Gemenge von Wasser, Aceton und Acroleïn und siedet nach dem Entwässern bei 54 bis 57°. Es gelang nicht, durch Fractionirung das Acroleïn vom Aceton zu trennen. Der Rückstand von der Destillation aus dem Wasserbad entwickelt bei jeder neuen Destillation Bromwasserstoff, hinterläfst Kohle und liefert ein acroleïnhaltendes Destillat.

Das Bromaceton sinkt in Wasser als schwere, farblose, dickflüssige Flüssigkeit unter. Giebt man dieses mit Wasser übergossene Bromaceton zu frisch gefälltem Silberoxyd, so bildet sich Bromsilber, es tritt der heftige Geruch nach Acroleïn auf, es scheidet sich metallisches Silber aus und gleichzeitig findet die Bildung eines Silbersalzes statt. Es war zu erwarten, unter diesen Umständen Acrylsäure zu erhalten, und die bei einem ersten Versuch dargestellte Säure besafs ganz die Eigenschaften derselben. Es wurden weitere 10 Grm. Aceton mit 27 Grm. Brom verbunden und mit 120 Grm. Silberoxyd versetzt. Das gebildete Silbersalz wurde mit vier Liter warmem Wasser ausgezogen, die neutrale Lösung mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die vom Schwefelsilber filtrirte saure Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt und auf circa 100 CC. eingedampft.

Die concentrirte Salzlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und abdestillirt. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Blei neutralisirt und bis zur erscheinenden Krystallisation abgedampft. Beim Erkalten der eingeengten Flüssigkeit krystallisirten prächtig seideglänzende weifse Nadeln.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten, gepulverten Salzes ergab nachfolgendes Resultat :

0,5296 Grm. gaben 0,5378 Grm. PbO, SO_3.

0,5754 Grm. gaben 0,5838 Grm. PbO, SO_3.

0,9020 Grm. gaben 0,2620 Grm. CO_2 und 0,0605 Grm. HO.

	Gefunden		Berechnet für $\overline{C}H\overline{O}\,|\,Pb\,|\,\overline{O}$		
C	7,92	—	$\overline{C}$	12	8,06
H	0,74	—	H	1	0,67
Pb	69,38	69,30	Pb	103,5	69,69
			$\overline{O}_2$	32	—
				148,5.	

Dieses Salz ist somit ameisensaures Blei. Aus der Mutterlauge des ameisensauren Blei's wurde beim weiteren Eingengen über Schwefelsäure ein zweites, in kleinen weifsen Warzen krystallisirendes Bleisalz erhalten, dessen Analyse nachfolgendes Resultat ergab :

1) 0,2348 Grm. gaben 0,2124 Grm. PbO, SO_3.

2) 0,3270 Grm. gaben 0,2952 Grm. Pb, SO_3.

1) 0,3582 Grm. gaben 0,1606 Grm. CO_2 und 0,0726 Grm. HO.

2) 0,2738 Grm. gaben 0,1244 Grm. CO_2 und 0,0562 Grm. HO.

	Gefunden		Berechnet für $\overline{C}_7H_{14}Pb_4\overline{O}_{10}$		
	1)	2)			
C	12,22	12,38	$\overline{C}_7$	84	12,50
H	2,25	2,28	H_{14}	14	2,08
Pb	61,49	61,67	Pb_4	414	61,60
			$\overline{O}_{10}$	160	23,82
				672	100,00.

Dieses Salz läfst sich als eine Verbindung von essigsaurem mit ameisensaurem Blei ansehen; seine Zusammensetzung wird durch folgende Formel dargestellt:

$$C_7H_{14}Pb_4O_{10} = 3\left[\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}\right|O] + \begin{matrix}CHO\\Pb\end{matrix}\Big|O + 2H_2O.$$

Nach beiden vorliegenden Analysen wurden demnach nur die Zersetzungsproducte des acrylsauren Silbers durch überschüssiges Silberoxyd erhalten, nämlich Ameisensäure und Essigsäure.

Es wurde ein zweiter Versuch gemacht und dabei etwas anders verfahren. Das Bromaceton wurde diesmal nicht, wie beim ersten Versuch, gleich zu einem grofsen Ueberschufs von Silberoxyd gegeben, sondern das Silberoxyd portionenweise nach und nach, unter Vermeidung von Erhitzung, zu dem mit Wasser übergossenen Bromaceton hinzugefügt. Sobald man neben dem gebildeten hellgelben Bromsilber dunkles Silberoxyd beobachtete, wurde die saure, stark nach Acroleïn riechende Flüssigkeit abfiltrirt, mit Soda ausgefällt und vom abgeschiedenen Silber abfiltrirt. Die eingeengte Salzlösung wurde wie früher mit Schwefelsäure übersättigt und abdestillirt. Nach dem Neutralisiren des sauren Destillats mit kohlensaurem Blei wurde eine Lösung erhalten, die bis zum Syrup verdampft werden konnte, ohne zu krystallisiren. Der Syrup wurde mit 80grädigem Alkohol versetzt, das ausgeschiedene flockige Bleisalz abfiltrirt und das Filtrat mit Soda ausgefällt. Es wurde von Neuem eingedampft und die flüchtige Säure über Schwefelsäure abgezogen. Aus dem sauren Destillat wurde ein in Nadeln krystallisirendes Silbersalz erhalten, für welches die Analyse die Zusammensetzung des propionsauren Silbers ergab.

0,1843 Grm. gaben 0,1843 Grm. ClAg und 0,0204 Grm. Ag.

0,2306 Grm. gaben 0,1664 Grm. CO_2 und 0,0616 Grm. HO.

Gefunden		Berechnet $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\Ag\end{matrix}\right\}O$		
C	19,67	C_3	36	19,88
H	2,97	H_5	5	2,76
Ag	59,40	Ag	108	59,66
		O_2	32	
			181.	

Die Bildung der Propionsäure aus Bromaceton läfst sich durch folgende Gleichungen darstellen :

1) C_3H_5O, Br_2 + Ag_2O = C_3H_5O, Br + BrAg + AgHO ;
2) C_3H_5O, Br + AgHO = $C_3H_6O_2$ + BrAg.

Bei dieser unvollständigen Zersetzung des Bromacetons entsteht in geringer Menge noch ein anderer Körper, welcher mit dem Bromsilber auf dem Filter bleibt und demselben mittelst Aether entzogen wird. Beim Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure bleibt derselbe in kleinen, farblosen Nadeln zurück. Diese Nadeln entwickeln beim Erhitzen Bromwasserstoff und den heftigen Geruch nach Acroleïn. — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt die Entwickelung von Acroleïn noch deutlicher hervor. Die Lösung enthält Bromwasserstoffsäure.

Gegen Kali zeigen die Nadeln ein ähnlich characteristisches Verhalten, wie das chlorwasserstoffsaure Acroleïn. Sublimirt man sie über ein Stückchen Kali, so destillirt unter Bildung von Bromkalium eine Flüssigkeit, die alsbald zu prächtigen Krystallen erstarrt. Ich halte die Nadeln für bromwasserstoffsaures Acroleïn.

Wenn die Versuche, welche ich bis jetzt zum Nachweis der Bildung von Acroleïn und Acrylsäure aus Aceton angestellt habe, auch noch nicht ganz geglückt sind, so wird doch der Uebergang des Acetons in die Reihe der Acrylverbindungen sehr wahrscheinlich, und es ist mir gelungen, durch die Ueberführung des Acroleïns in Propylalkohol und der

Acrylsäure in Propionsäure die verwandtschaftlichen Beziehungen beider Reihen von Körpern aufs Neue zu kennzeichnen.

---

2) *Ueberführung des Acroleïns in Propylalkohol.*

Natriumamalgam wirkt sehr heftig auf eine wässerige Lösung von Acroleïn ein. Man nimmt das Rohproduct von der Destillation des Glycerins mit saurem schwefelsaurem Kali, also die wässerige Lösung des Acroleïns, mit aufschwimmendem Acroleïn, und läfst dasselbe durch einen oben geschlossenen Scheidetrichter in kleinen Mengen zu mit Quecksilber verdünntem Natriumamalgam fliefsen *). Das Amalgam befindet sich in einem verschlossenen Kolben; man schüttelt fortwährend um und kühlt gut ab; es entwickelt sich keine Sur von Gas. Die schweflige Säure, welche das Acroleïn verunreinigt, neutralisirt zum Theil das gebildete Natron und befördert insofern die Reaction. Der Geruch des Acroleïns verschwindet und an dessen Stelle tritt zunächst der eigenthümliche Geruch des Allylalkohols, welcher sich jedoch beim anhaltenden Behandeln mit Natriumamalgam ebenfalls wieder verliert und mehr Aehnlichkeit mit demjenigen des Amylalkohols gewinnt.

Die alkalische Flüssigkeit von der ersten Entwickelung wird vom Quecksilber abgegossen und 24 Stunden mit frischem Natriumamalgam stehen gelassen. Man destillirt dann ein Drittel der alkalischen Flüssigkeit durch rasches Aufkochen ab und behandelt dieses Destillat von Neuem mit Amalgam.

---

*) Es wurde bei jeder Operation das Destillat von 200 Grm. Glycerin mit 400 Grm. saurem schwefelsaurem Kali und etwa ein dem Volum des Destillats gleiches Volum festes Amalgam genommen. Es ist nicht gut, mehr zu nehmen.

Von der resultirenden alkalischen Flüssigkeit wird abermals ein Drittel abdestillirt, das Destillat mit gepulvertem geschmolzenem Chlorcalcium bis zum Ueberschufs versetzt und nach 24 Stunden über freiem Feuer abdestillirt. Zuerst geht eine brennbare Flüssigkeit über, dann folgt eine wässerige Lösung derselben und das erst Uebergegangene schwimmt dann auf der wässerigen Lösung. Hat die zuletzt übergehende wässerige Lösung ein dem der aufschwimmenden Flüssigkeit etwa gleiches Volum erreicht, so wird die Destillation unterbrochen. Das Destillat wird mit gepulvertem geschmolzenem Chlorcalcium versetzt, wodurch die überschwimmende Schicht vermehrt wird. Diese beträgt kaum mehr als ein Zehntel von dem Volumen des angewandten Acroleïns. Die aufschwimmende Schicht wird von der concentrirten Chlorcalciumlösung abgehoben, mehrmals über Chlorcalcium destillirt, schliefslich über ein Stückchen Natrium und dann fractionirt.

Die Flüssigkeit beginnt bei 86° zu sieden, zwischen 86 und 90° gehen etwa zwei Drittel davon über, ein Drittel zwischen 90 und 99°, bei 100° war das Destillationsgefäfs trocken. Aus der Fraction 86 bis 90° läfst sich eine constante, bei 87 bis 88° siedende Flüssigkeit abscheiden. Die Fraction 90 bis 99° läfst sich nicht weiter zerlegen, doch geht der gröfste Theil zwischen 96 bis 98° über.

Die bei 87 bis 88° siedende Flüssigkeit besitzt die Zusammensetzung des Propylalkohols und der Siedepunkt ist derselbe, wie der des von Friedel aus Aceton erhaltenen Propylalkohols. Der höher siedende Theil, das bei 96 bis 98° Uebergehende, besitzt dieselbe Zusammensetzung, nämlich die des Propylalkohols, und der Siedepunkt dieses Propylalkohols liegt in der Nähe desjenigen, welchen man für den Propylalkohol, so wie man ihn aus den durch Gährung erhaltenen höheren Homologen des Aethylalkohols abscheidet, gefunden hat. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs es zwei

isomere Propylalkohole giebt, deren Siedepunkt etwa 10° von einander liegt, und welche beide gleichzeitig beim Behandeln von Acroleïn mit Natriumamalgam entstehen. Die Bildung derselben erfolgt durch Aufnahme von zwei Moleculen Wasserstoff:

$$\mathrm{C_3H_4O} + 2\,\mathrm{H_2} = \mathrm{C_3H_8O}.$$

Das Zwischenglied von Acroleïn und Propylalkohol ist aller Wahrscheinlichkeit nach Allylalkohol, und die Frage, ob sich der Allylalkohol mit Wasserstoff zu Propylalkohol verbinden könne, gewinnt auch unter diesem Gesichtspunkte mehr und mehr Interesse. Vielleicht wird hier nur einer der beiden Alkohole erhalten.

Die Verbrennung des aus Acroleïn erhaltenen Propylalkohols gab folgendes Resultat:

I. Bei 87 bis 88° siedender Theil:

0,2609 Grm. gaben 0,5732 Grm. CO_2 und 0,3159 Grm. HO.

II. Bei 90 bis 99° siedender Theil:

0,1240 Grm. gaben 0,2738 Grm. CO_2 und 0,1522 Grm. HO.

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.			
C	59,91	60,17	C_3	36	60,00
H	13,45	13,63	H_8	8	13,33
			O	16	
				60.	

3) *Ueberführung der Acrylsäure in Propionsäure.*

Eine wässerige Lösung der Acrylsäure, welche nach der Angabe von Claus *) dargestellt worden, wurde während mehrerer Tage mit Natriumamalgam zusammengebracht.

*) Claus, Untersuchung über Acrylsäure. Diese Annalen II. Suppl.-Band, S. 117.

Es trat keine auffallende Erscheinung ein und die Entwickelung von freiem Wasserstoffgas fand ruhig statt.

Die alkalische Flüssigkeit wurde eingeengt, mit Schwefelsäure übersättigt und abdestillirt. Aus dem sauren Destillat wurde ein in hübschen Nadeln krystallisirendes Silbersalz erhalten. Die Analyse desselben ergab die Zusammensetzung des propionsauren Silbers.

0,4298 Grm. gaben 0,3160 Grm. ClAg und 0,0169 Grm. Ag.

1) 0,1990 Grm. gaben 0,1428 Grm. CO_2 und 0,0565 Grm. HO.

Nach nochmaligem Trocknen :

2) 0,1658 Grm. gaben 0,1200 Grm. CO_2 und 0,0446 Grm. HO.

	Gefunden			Berechnet	
	1)	2)			
C	19,57	19,73	C_3	36	19,88
H	3,15	2,98	H_5	5	2,76
Ag	59,18		Ag	108	59,66
			O_2	32	
				181	

Die beim Behandeln der Monobrombuttersäure mit Natriumamalgam stattfindende Umwandlung derselben in Buttersäure *), war, wenn man, wie diefs auch Kekulé gethan, die Crotonsäure als Zwischenglied annimmt, das erste Beispiel von dem Uebergang aus der Reihe der Acrylsäuren in die Reihe der Fettsäuren, und es ist dort auch schon darauf aufmerksam gemacht worden, dafs sich die Homologen der Crotonsäure ähnlich verhalten möchten.

*) Kekulé, Untersuchungen über organ. Säuren. Diese Annalen II. Suppl.-Band, S. 85.

Ueber die Zusammensetzung der wässerigen Säuren von constantem Siedepunkt;

von *H. E. Roscoe* *).

Zweite Mittheilung.

In einer früher **) gemachten ersten Mittheilung zeigte ich, dafs die flüssigen Säuren von constantem Siedepunkt, welche durch Destillation wässeriger Säuren von sehr verschiedener Concentration unter dem gewöhnlichen Luftdruck erhalten werden, nicht als bestimmte chemische Verbindungen von Säure mit Wasser betrachtet werden können, weil erstlich ihre Bestandtheile (mit Einer zufälligen Ausnahme) nicht in ihnen nach einfachen Atomverhältnissen vereinigt sind, und weil zweitens diese wässerigen Säuren eine allmälige Aenderung ihrer Zusammensetzung erleiden, wenn man für sie eine ihrer physikalischen Eigenschaften, wie den Siedepunkt, sich allmälig ändern läfst.

Durch Versuche, bei welchen wässerige Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure von verschiedenen Concentrationsgraden bei verschiedenen Temperaturen destillirt wurden, zeigte ich, dafs für jede Temperatur jede Säure eine besondere constante Zusammensetzung annimmt und einen constanten Siedepunkt erreicht; und ich schlofs, dafs in diesen Fällen die resultirende Zusammensetzung mehr durch physikalische als durch chemische Anziehungen bedingt wird. Ich habe seitdem auch noch gezeigt ***), dafs

*) Journal of the Chemical Society XV, 270.

**) Diese Annalen CXVI, 203.

***) Daselbst CXXI, 353.

wässerige Ueberchlorsäure sich bei der Destillation in analoger Weise verhält. Ich habe jetzt noch diesen Resultaten die Angabe hinzuzufügen, wie sich wässerige Ameisensäure und wässerige Essigsäure bei der Destillation verhalten.

I. *Ameisensäure.*

Nach Liebig *) wird eine wässerige Ameisensäure, die 1 At. Wasser (H_2O) auf 2 At. reiner Säure (CH_2O_2) enthält und den constanten Siedepunkt 106° C. besitzt, in der Art erhalten, dafs man 18 Th. ameisensaures Blei mit 6 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser destillirt; während die reine Säure nach demselben Chemiker bei 98°,5 C. siedet. Um weitere Aufklärung über die Zusammensetzung dieser wässerigen Säure mit constantem Siedepunkt zu erhalten, wurde reine Ameisensäure durch Zersetzung von ameisensaurem Blei mittelst trockenen Schwefelwasserstoffs und Rectification über einen Ueberschufs des trockenen Bleisalzes dargestellt. Der Siedepunkt der auf diese Art erhaltenen Säure wurde nach Kopp's Verfahren bei 101°,1 unter einem Druck = 758^{mm} Quecksilberhöhe gefunden **). Die ersten Portionen des Destillats wurden zum Erstarren gebracht, und nachdem ein Dritttheil der erstarrten Säure durch Schmelzen beseitigt war, wurde der Rückstand mittelst Normal-Natronlösung analysirt, wobei 100,2 pC. reine Ameisensäure darin gefunden wurden. Ein anderer Theil derselben Säure wurde bis zu $^1/_5$ seines Volums abdestillirt und der Rückstand einmal mit Natronlösung und zweitens durch Neutralisiren mit reinem kohlensaurem Baryum analysirt, wobei das in Lösung gehende Baryum als schwefelsaures Salz bestimmt wurde. Nach der

*) Handwörterbuch der Chemie 1842, Artikel Ameisensäure.

**) Es ist beachtenswerth, dafs Kopp für den Siedepunkt reiner Ameisensäure 105°,3 C. bei 760^{mm} Druck fand.

ersteren Analyse enthält die Substanz 100,0 pC. und nach der zweiten 99,72 pC. reine Säure.

Die reine Säure wurde mit Wasser nach verschiedenen Verhältnissen gemischt, die Flüssigkeit unter dem gewöhnlichen Luftdruck bis auf ein bekanntes Bruchtheil ihres ursprünglichen Volums abdestillirt, und die Zusammensetzung des Rückstandes ermittelt. Aus einer Reihe auf diese Art angestellter Versuche geht hervor, dafs eine Flüssigkeit, welche 77,5 Gewichtsth. Säure auf 22,5 Gewichtsth. Wasser enthält, keine Veränderung ihrer Zusammensetzung durch Destillation unter einem Druck = 760^{mm} Quecksilber erleidet und bei der constanten Temperatur 107°,1 C. siedet; und dafs alle Mischungen, welche mehr Säure oder mehr Wasser enthalten, als dem eben angegebenen Verhältnifs entspricht, bei der Destillation unter den eben genannten Umständen zuletzt diesen nämlichen constanten Siedepunkt und jene constante Zusammensetzung erreichen. — Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Versuche. Columne *I* giebt das Volum der angewendeten Flüssigkeit; Columne *II* den Procentgehalt an reiner Säure in dieser Flüssigkeit; Columne *III* das Volum der nach der Destillation rückständigen Flüssigkeit und Columne *IV* den Procentgehalt dieser rückständigen Flüssigkeit an reiner Säure :

Tabelle I. Destillation von wässeriger Ameisensäure unter gewöhnlichem Luftdruck.

Nr.	*I*	*II*	*III*	*IV*	Nr.	*I*	*II*	*III*	*IV*
1	1000 CC.	6,7 pC.	250CC	12,8 pC.	10	30CC.	77,7 pC.	5CC.	77,5 pC.
2	250	12,8	60	28,4	11	30	78,2	5	77,6
3	60	28,4	15	43,4	12	30	78,5	5	77,6
4	15	43,4	5	60,7	13	30	78,6	5	78,3
5	30	74,1	5	75,8	14	30	80,4	5	79,2
6	30	77,0	5	77,3	15	30	80,9	5	78,9
7	30	77,1	5	77,5	16	30	87,6	5	80,6
8	30	77,3	5	77,4	17	30	92,5	5	85,9
9	30	77,3	5	77,4	18	30	97,4	5	90,4

Bei Destillation unter höherem Druck wird die Zusammensetzung dieser wässerigen Säure eine andere. Unter einem Druck = 1830^{mm} Quecksilberhöhe nimmt die rückständige Flüssigkeit eine Zusammensetzung von 83,2 Gewichtsth. reiner Säure auf 16,8 Gewichtsth. Wasser an und siedet ohne Veränderung bei 134°,6 C. In der folgenden Tabelle ist die Bedeutung der Columnen dieselbe wie in der vorhergehenden Tabelle.

Tabelle II. Destillation von wässeriger Ameisensäure unter stärkerem Druck als dem der Atmosphäre.

1) Druck = 1830^{mm} Quecksilberhöhe.

Nr.	*I*	*II*	*III*	*IV*	Nr.	*I*	*II*	*III*	*IV*
1	30 CC.	77,5 pC.	5 CC.	83,2 pC.	5	30 CC.	83,0 pC.	5 CC.	83,2 pC.
2	30	81,2	5	81,6	6	30	83,1	5	83,2
3	30	81,7	5	82,3	7	30	83,8	5	83,3
4	30	82,4	5	82,7					

2) Druck = 1350^{mm} Quecksilberhöhe.

Nr.	*I*	*II*	*III*	*IV*	Nr.	*I*	*II*	*III*	*IV*
1	30 CC.	77,8 pC.	5 CC.	78,4 pC.	3	30 CC.	79,5 pC.	5 CC.	80,0 pC.
2	30	79,2	5	79,5	4	30	80,3	5	79,9

Die 80 pC. reine Säure enthaltende Flüssigkeit siedete unter dem Druck von 1350^{mm} Quecksilberhöhe bei der constanten Temperatur 124°,1 C.

Um das Verhältnifs zwischen Wasser und Säure für diejenige Flüssigkeit zu bestimmen, welche bei gewöhnlicher Temperatur ohne Aenderung der Zusammensetzung verdampft, wurde trockene Luft durch wässerige Ameisensäure von verschiedener Concentration geleitet, bis die Zusammensetzung der rückständigen Flüssigkeit sich nicht mehr änderte. Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Columne *I* giebt den Procentgehalt der angewendeten Flüssigkeit an reiner Säure; Columne *II* die Zeit, während welcher Luft durch dieselbe geleitet wurde;

Columne *III* die Temperatur der Flüssigkeit während des Versuchs; Columne *IV*, auf den wievielsten Theil vom ursprünglichen Volum die Flüssigkeit eingedunstet wurde; Columne *V* den Procentgehalt der rückständigen Flüssigkeit an reiner Säure.

Tabelle III. Durchleiten von trockener Luft durch wässerige Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Nr.	*I*	*II*	*III*	*IV*	*V*
1	77,3 pC.	24 Stunden	14 bis 15°C.	1/2	77,1 pC.
2	77,1	8	15	1/2	68,4
3	68,4	24	12 bis 16	1/2	61,2
4	61,0	8	12 „ 15	3/4	60,3
5	60,3	16	14 „ 15	1/2	60,4
6	58,9	24	14 „ 15	1/2	59,6
7	59,6	16	12	1/4	59,3

Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dafs die Ameisensäure kein Hydrat hat, welches nach einfachem Atomverhältnifs zusammengesetzt constanten Siedepunkt besitzt, sondern dafs irgend eine Zahl von Mischungen aus Ameisensäure und Wasser bereitet werden kann, deren jede bei der Destillation unter einem bestimmten Druck keine Aenderung der Zusammensetzung erleidet und somit bei constanter Temperatur sieden mufs. In dieser Hinsicht ist das Verhalten der Ameisensäure dem der früher untersuchten wässerigen Säure ganz ähnlich.

II. *Essigsäure.*

Es ist bekannt, dafs schwache Essigsäure bei der Destillation ein wasserreicheres Destillat giebt, während stärkere Säure rückständig bleibt. Es wird ferner in den meisten Handbüchern angegeben *), dafs die 77 pC. reine Essigsäure

*) Handwörterbuch der Chemie, Artikel Essigsäure; auch Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie, S. 563.

($C_2H_4O_2$) enthaltende wässerige Säure, welche die gröfste Dichtigkeit besitzt und 1 At. Säure auf 1 At. Wasser (H_2O) enthält, ohne Aenderung der Zusammensetzung destillirt werden kann und bei der constanten Temperatur 104° C. siedet. Folgende Versuche zeigen, dafs die letztere Angabe nicht richtig ist und dafs keine wässerige Essigsäure existirt, welche bei constanter Temperatur ohne Aenderung der Zusammensetzung siedet. Sie weisen nach, dafs Essigsäure und Wasser, nach welchem Verhältnifs sie gemischt sein mögen, durch Destillation getrennt werden können, so dafs der Rückstand zuletzt aus reiner Säure besteht; so dafs in dieser Hinsicht die Essigsäure von allen vorher untersuchten wässerigen Säuren abweicht.

Die Analyse der Mischungen von Essigsäure und Wasser wurde mittelst Normal-Natronlösung ausgeführt; es waren 1006 Aeq. dreimal umkrystallisirter Essigsäure nöthig, um mit 1000 Aeq. Natron die neutrale Reaction bei Prüfung mit Lackmus zu geben.

I. Destillation wässeriger Essigsäure unter gewöhnlichem Luftdruck.

1) Ein Liter wässeriger Säure, welche 32,5 pC. reine Säure enthielt, wurde destillirt, und die aufeinander folgenden Portionen des Destillats und der Rückstand analysirt. Columne *I* giebt das Volum des Destillats; Columne *II* den Procentgehalt an reiner Säure für jedes Destillat.

Nr.	*I*	*II*	Nr.	*I*	*II*
1	50 CC.	21,9 pC.	8	100 CC.	28,8 pC.
2	100	23,6	9	100	33,7
3	50	23,2	10	50	37,1
4	75	23,2	11	50	40,1
5	100	25,2	12	50	45,1
6	100	26,8	13	50	65,8
7	100	28,7			

Der 25 CC. betragende Rückstand enthielt 80,3 pC. reine Säure.

2) 180 CC. einer wässerigen Säure, welche 80,7 pC. reine Säure enthielt, wurde der Destillation unterworfen; drei aufeinander folgende Portionen der übergehenden Flüssigkeit enthielten 73,1; 81,0; 89,3 pC. und die 20 CC. betragende rückständige Flüssigkeit enthielt 96,1 pC. reine Säure.

3) 270 CC. einer wässerigen Säure, welche 81,4 pC. reine Säure enthielt, wurde der Destillation unterworfen; fünf aufeinander folgende Portionen der übergehenden Flüssigkeit enthielten 71,8; 74,4; 77,4; 81,6; 85,2 pC. reine Säure. und die 20 CC. betragende rückständige Flüssigkeit enthielt 97,9 pC. reine Säure und erstarrte beim Erkalten.

4) 50 CC. einer wässerigen Säure, welche 77,5 pC. reine Säure enthielt, begannen bei 103° C. (Barometerstand = 760^{mm}) zu sieden; während die Flüssigkeit bis auf $^1/_6$ ihres ursprünglichen Volums abdestillirte, stieg der Siedepunkt bis auf 113° C.; der Rückstand enthielt 95,6 pC. reine Säure.

5) 50 CC. einer wässerigen Säure, welche 79,0 pC. reine Säure enthielt, begannen bei 105,3 C. zu sieden; bei dem Abdestilliren der Flüssigkeit bis zu $^1/_6$ des ursprünglichen Volums stieg der Siedepunkt bis auf 112° C. und der Rückstand enthielt 96,3 pC. reine Säure.

6) 50 CC. einer wässerigen Säure, welche 80 pC. reine Säure enthielt, begannen bei 104° C. zu sieden; während die Flüssigkeit auf $^1/_6$ ihres ursprünglichen Volums abdestillirte, stieg der Siedepunkt bis auf 114° C. und der Rückstand enthielt 96,8 pC. reine Säure.

7) 250 CC. einer wässerigen Säure, welche 88,2 pC. reine Säure enthielt, gaben bei dem Abdestilliren bis auf 15 CC. einen Rückstand, welcher bei dem Erkalten erstarrte und 98,6 pC. reine Säure enthielt.

8) 50 CC. einer wässerigen Säure, welche 96,7 pC. reine Säure enthielt, liefsen bei dem Abdestilliren bis auf 15° CC. einen Rückstand, welcher bei dem Erkalten erstarrte und 98,8 pC. reine Säure enthielt.

9) 50 CC. einer wässerigen Säure, welche 91,7 pC. reine Säure enthielt, liefsen bei dem Abdestilliren bis auf 15 CC. einen Rückstand, welcher bei dem Erkalten erstarrte und 99,6 pC. reine Säure enthielt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs wässerige Essigsäure bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck sich zu Wasser und reiner Säure spaltet. Dasselbe Resultat wurde erhalten als die Destillation bei gröfserem oder geringerem Druck, als dem der Atmosphäre, vorgenommen wurde, wie folgende Zahlen zeigen.

II. Destillation von wässeriger Essigsäure unter gröfserem Druck als dem der Atmosphäre. Druck = 1340^{mm} Quecksilberhöhe.

1) 60 CC. einer wässerigen Säure, welche 81,4 pC. reine Säure enthielt, liefsen bei dem Abdestilliren bis auf 15 CC. einen Rückstand, welcher 95,3 pC. reine Säure enthielt.

2) 60 CC. einer wässerigen Säure, welche 90,7 pC. reine Säure enthielt, liefsen bei dem Abdestilliren bis auf 10 CC. einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und 99,3 pC. reine Säure enthielt.

III. Destillation von wässeriger Essigsäure unter geringerem Druck als dem der Atmosphäre. Druck = 40^{mm} Quecksilberhöhe.

1) 50 CC. einer wässerigen Säure, welche 81,4 pC. reine Säure enthielt, liefsen bei dem Abdestilliren bis auf 5 CC. einen Rückstand, welcher 92,5 pC. reine Säure enthielt.

2) 50 CC. einer wässerigen Säure, welche 89,7 pC. reine Säure enthielt, liefsen bei dem Abdestilliren bis auf 5 CC. einen Rückstand, welcher 95,1 pC. reine Säure enthielt.

3) 50 CC. einer wässerigen Säure, welche 95,8 pC. reine Säure enthielt, liefsen bei dem Abdestilliren bis auf 5 CC. einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und 99,4 pC. reine Säure enthielt.

Die folgenden Bestimmungen des specifischen Gewichtes von Mischungen aus Essigsäure und Wasser, deren Mischungsverhältnifs dem von $C_2H_4O_2$ auf H_2O nahe kam, stimmen sehr genau mit den durch van Toorn *) erhaltenen Resultaten überein und zeigen, dafs die 76,5 bis 80,0 pC. reine Säure enthaltenden Mischungen dasselbe specifische Gewicht haben, so dafs es kein Maximum des specifischen Gewichtes giebt, welches genau dem Mischungsverhältnifs von 1 At. Wasser auf 1 At. Säure zukäme.

P. C. reiner Säure	Spec. Gew. bei 15°,5 C.	P. C. reiner Säure	Spec. Gew. bei 15°,5 C.
76,5	1,0751 1,0753	80,0	1,0754
		98,5	1,0597
77,5	1,0754 1,0754	100,0	1,0563 1,0565
79,0	1,0754		

Noch möchte ich Herrn Schorlemmer meinen Dank für die Hülfe aussprechen, welche er mir bei der Anstellung dieser Versuche geleistet hat.

*) J. pr. Chem. VI, 171.

Ueber den Phenyläther;

von *Rudolph Fittig.*

List und Limpricht*) erhielten bei der Destillation des benzoësauren Kupfers ein bei 260° siedendes Nebenproduct, für welches sie die Formel $C_{11}H_9O$ aufstellten. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt zerfiel diefs Product in Phenylschwefelsäure und einen Kohlenwasserstoff, der nach der Formel C_5H_4 zusammengesetzt und als dem Naphtalin isomer betrachtet wurde. In seinem Lehrbuch der organischen Chemie S. 713 ändert Limpricht diese Formeln. Gerhardt's Vorschlag folgend betrachtet er den flüssigen Körper als den Aether der Carbolsäure $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$, für welche Formel auch die Resultate der Analysen sehr gut passen. Aus der Zersetzung dieses Aethers durch concentrirte Schwefelsäure leitet Limpricht aber jetzt für den Kohlenwasserstoff die Formel C_6H_4 ab, indem er glaubt, dafs diese Zersetzung nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2\\(C_6H_5)H\end{matrix}\right\}O_2 + C_6H_4 + H_2O$$

stattfinde. „Vielleicht, sagt Limpricht, verhält sich dieser Kohlenwasserstoff zum Phenylalkohol, wie Elayl zum Weingeist“. Mit dieser Formel C_6H_4 stimmt indefs das Resultat der angeführten Analyse keineswegs überein. Vergleichen wir aber die physikalischen Eigenschaften, den Schmelzpunkt u. s. w. dieses Kohlenwasserstoffs mit denen des von mir dargestellten und in einer früheren Abhandlung **) beschriebenen Phenyls, so finden wir eine solche Uebereinstimmung,

*) Diese Annalen XC, 209.

**) Diese Annalen CXXI, 361.

dafs wir uns genöthigt sehen, denselben für Phenyl zu halten. Auch List und Limpricht's Analyse bestätigt diese Ansicht.

	Berechnet					Gefunden (List u. Limpricht)
C_5	93,75 pC.	C_6	94,74	C_{12}	93,51	93,41
H_4	6,25	H_4	5,26	H_{10}	6,49	6,66

Schon Gerhardt macht darauf aufmerksam, dafs die Formel $C_{12}H_{10}$ besser mit der Analyse übereinstimme, als List und Limpricht's Formel C_5H_4.

Die Zersetzung des Phenyläthers mit Schwefelsäure läfst sich dann freilich nicht durch eine einfache Gleichung ausdrücken, wenigstens nicht, wenn die entstehende Sulfosäure Phenylschwefelsäure ist und sich aufser dieser keine anderen Producte bilden. Wir finden in der Arbeit von List und Limpricht aber keine Analyse der Sulfosäure, sondern nur die einfache Angabe, dafs das Baryumsalz untersucht sei, daneben aber die etwas auffällige Aeufserung: „Wir können nicht unerwähnt lassen, dafs uns die Zusammensetzung der Carbolschwefelsäure noch nicht genügend ermittelt zu sein scheint."

Da sich mir unter diesen Umständen Zweifel aufdrängen mufsten, ob die erhaltene Säure wirklich Phenylschwefelsäure oder nicht vielmehr eine dieser nur ähnlich zusammengesetzte Säure gewesen sei, und mir noch eine kleine Quantität des Phenyläthers zur Disposition stand, welcher von List und Limpricht selbst dargestellt worden war, so benutzte ich diese zur Wiederholung des Versuchs.

Uebergiefst man den Phenyläther mit concentrirter englischer Schwefelsäure, so mischt er sich damit schon in der Kälte nach einigem Umrühren vollständig, unter Abscheidung eines krystallinischen Kohlenwasserstoffs, der alle Eigenschaften des Phenyls besitzt *). Die Quantität, in welcher

*) Auch Prof. Limpricht erkannte sofort die Identität, als ich ihm das aus Monobrombenzol bereitete Phenyl zeigte.

das Phenyl auftritt, ist im Verhältnifs zu der des angewandten Phenyläthers sehr gering, und wenn man viel Schwefelsäure anwendet oder damit erwärmt, erhält man es gar nicht oder nur in Spuren. Es läfst sich diefs sehr leicht erklären, da das Phenyl sich ebenfalls mit der Schwefelsäure zu einer Sulfosäure vereinigt, über welche ich in kurzer Zeit ausführlichere Mittheilungen machen werde.

Nach einigem Stehen wurde das dickflüssige, braun gefärbte Gemisch mit Wasser verdünnt, vom Phenyl abfiltrirt und siedend heifs mit kohlensaurem Baryum vollständig neutralisirt. Als darauf die vom schwefelsauren Baryum noch heifs filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet wurde, schied sich aus der noch aufserordentlich verdünnten Lösung eine kleine Quantität eines Baryumsalzes in sehr kleinen undeutlichen Krystallen ab. Nach dem Erkalten wurde es abfiltrirt, aber die Quantität war zu einer Untersuchung unzureichend. Es glich im Aeufsern vollständig dem ebenfalls aufserordentlich schwer. löslichen Baryumsalz der direct aus reinem Phenyl erhaltenen Sulfosäure.

Beim weiteren Verdunsten schied sich bald in grofser Menge ein anderes Baryumsalz ab. Die Flüssigkeit wurde nun auf ein geringes Volumen gebracht, das abgeschiedene Salz abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Es löste sich sehr schwer selbst in heifsem Wasser und krystallisirte aus der Lösung beim Erkalten nicht. Selbst als eine Quantität mit der zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Wasser längere Zeit gekocht und die Lösung darauf siedend heifs filtrirt war, setzten sich beim Erkalten keine Krystalle ab. Es wurde dadurch gereinigt, dafs es wiederholt in heifsem Wasser gelöst und diese Lösung im Wasserbade auf ein kleines Volumen gebracht wurde. Die erste Lösung des Salzes zeigte mit Eisenchlorid eine deutliche Reaction auf Phenylschwefelsäure; als aber die Reinigung auf die beschrie-

bene Weise dreimal wiederholt war, blieb die Lösung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid farblos. Es bildet dieses Salz ein fein krystallinisches, in Weingeist vollständig unlösliches Pulver, welches kaum eine Aehnlichkeit mit dem in Wasser und Weingeist leicht löslichen, gut krystallisirenden phenylschwefelsauren Baryum zeigt. Es ist ein sehr beständiges Salz, welches sehr hohe Temperatur vertragen kann, ohne Zersetzung zu erleiden.

Das Salz verlor beim Erhitzen auf 120° weniger als $^1/_2$ Atom H_2O. Die Analysen des getrockneten Salzes gaben folgende Resultate:

1) 0,3325 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,3692 Grm. CO_2 = 0,10069 Grm. C und 0,060 Grm. H_2O = 0,00666 Grm. H.
2) 0,2678 Grm. gaben 0,1328 Grm. Ba_2SO_4 = 0,07808 Grm. Ba.
3) 0,3742 Grm. gaben 0,1858 Grm. Ba_2SO_4 = 0,10924 Ba.

Diese Zahlen passen am Besten für eine Formel $C_{12}H_8Ba_2S_2O_8$.

	Berechnet		Gefunden		
			1)	2)	3)
C_{12}	144	29,96	30,28	—	—
H_8	8	1,62	2,00	—	—
Ba_2	137	28,50	—	29,15	29,19
S_2	64	13,31	—	—	—
O_8	128	26,61	—	—	—
	481	100,00.			

Danach wäre die Säure eine Disulfosäure mit dem zweiatomigen Radical des Benzidins $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}$ eine Säure, der die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}''H_8\\S''O_2\\S''O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ zukäme und die in ihrer Constitution manche Aehnlichkeit mit der Disulfometholsäure zeigt.

Die Zersetzung des Phenyläthers bei der Einwirkung der Schwefelsäure liefse sich dann leicht durch die Gleichung

$$2\,\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O + 2\,\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\SO_2\\SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} + 2\,H_2O$$

ausdrücken. So sehr diese einfache Zersetzungsgleichung in Verbindung mit den Resultaten der Analysen auch für die obige Sulfosäure spricht, so wage ich dieselbe doch nicht als vollständig sicher hinzustellen. Die Analyse nur Eines Salzes genügt dazu offenbar nicht.

Es weicht diese Formel, wenn sie halbirt wird, von der der Phenylschwefelsäure nur um ein Atom Wasserstoff ab und es stimmen deshalb die gefundenen Zahlen ebenfalls, wenn auch weniger gut mit der procentischen Zusammensetzung dieser Säure überein, deren Baryumsalz

C	29,81 pC.
H	2,07 „
Ba	28,37 „
S	13,25 „
O	26,50 „

enthält. Allerdings zeigt das Verhalten des Baryumsalzes zur Genüge, dafs die Säure nicht Phenylschwefelsäure ist, aber sie könnte immerhin eine der Phenylschwefelsäure isomere, der Isäthionsäure entsprechende Säure sein, welche sich aus dem Phenyläther auf dieselbe Weise gebildet hätte, wie die Isäthionsäure aus dem gewöhnlichen Aether. Freilich läfst sich dann die gleichzeitige Bildung von Phenyl durch eine einfache Zersetzungsgleichung nicht erklären.

Der hauptsächlichste Unterschied der beiden Formeln liegt, wie man sieht, im Wasserstoffgehalte. Da aber bekanntlich beim Verbrennen mit chromsaurem Blei dieser leicht etwas zu hoch gefunden wird, so machte ich noch eine Wasserstoffbestimmung, indem ich unter Beobachtung aller

nur möglichen Vorsichtsmafsregeln mit gekörntem Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannte.

0,3474 Grm. gaben 0,0616 Grm. H_2O = 0,00684 Grm. H = 1,96 pC.

Das Resultat dieser Bestimmung ist leider auch kein entscheidendes, aber es spricht doch nach meiner Ansicht auch für die erstere Formel, da es nicht anzunehmen ist, dafs der Gehalt an Wasserstoff bei zwei Analysen jedesmal zu niedrig gefunden sein sollte.

Die geringe Quantität von Phenyläther, welche mir zur Verfügung stand, und die aufserordentlich schwierige Darstallung desselben (man erhält, nach Limpricht, aus 10 Pfd. benzoësaurem Kupfer nur wenige Gramm dieses Nebenproductes) verhinderten mich leider an weiteren Versuchen.

Augenscheinlich ist, neben dem Phenyl und der aus diesem sich bildenden Sulfosäure, diese Säure aber das einzige Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Phenyläther. In den Mutterlaugen ihres Baryumsalzes wurden zwar noch kleine Mengen von phenylschwefelsaurem und ebenfalls von benzoësaurem Baryum mit der gröfsten Schärfe nachgewiesen; beide Salze rührten offenbar aber von einer kleinen Verunreinigung des Phenyläthers mit Benzoësäure-Phenyläther, dem Hauptproducte der Zersetzung des benzoësauren Kupfers her, welcher sich bekanntlich bei der Einwirkung der Schwefelsäure in Phenylschwefelsäure und Benzoësäure zerlegt. Freilich war relativ nur eine geringe Menge von phenylschwefelsaurem Baryum vorhanden, aber doch genug, um in der ersten, vom schwefelsauren Baryum abfiltrirten Lösung die characteristische Reaction dieser Säure mit Eisenchlorid zu erhalten. Darin scheint die Ursache des Irrthums von List und Limpricht zu liegen, welche diese Säure als das Product der Zersetzung des Phenyläthers be-

trachteten, während sie in Wirklichkeit, wie das gleichzeitige Auftreten von Benzoësäure zur Genüge beweist, nur von einer Verunreinigung des angewandten Materials herrührte.

Laboratorium in Göttingen, den 6. Nov. 1862.

Untersuchungen über die salpetrigsauren Salze;

von *W. Hampe* *).

1. *Einfache Salze der salpetrigen Säure.*

Salpetrigsaures Kali. — Um salpetrigsaures Kali in chemisch reiner Form darzustellen, verfährt man am Besten folgendermafsen:

Das in bekannter Weise nach der Methode von Stromeyer durch Schmelzen von 1 Theil Kalisalpeter mit 2 Theilen Blei erhaltene Gemenge von Nitrit, unzersetztem Salpeter, Kali und Bleioxyd kocht man mit viel Wasser aus, filtrirt und neutralisirt das Filtrat, sobald es erkaltet ist, mit äufserst verdünnter Schwefelsäure, die man in kleinen Portionen, zuletzt tropfenweise, unter beständigem Umrühren zusetzt. Hierbei darf zuerst durchaus kein Stickstoffoxydgas entweichen, widrigenfalls ist die Schwefelsäure noch zu concentrirt; nur am Ende der Operation ist eine ganz schwache Entwickelung jenes Gases nicht leicht zu vermeiden. Der hierdurch entstehende Verlust an salpetrigsaurem Kali ist

*) Auszug aus dessen Dissertation, Göttingen 1862. Erst am Schlusse dieser Arbeit wurde dem Verfasser die des Dr. Lang bekannt. *W.*

indessen bei gehöriger Vorsicht nicht nennenswerth. Hat man eine vollkommen neutrale Reaction erreicht, so dampft man die Flüssigkeit, ohne den Niederschlag abzufiltriren, auf freiem Feuer bis zur Oelconsistenz ein und läfst erkalten. Hierbei krystallisirt fast alles schwefelsaure Kali und der gröfste Theil des Salpeters aus. Die Lösung zeigt sich nach dem Filtriren vollkommen frei von Bleioxyd.

Um jedoch die geringen Spuren jener beiden Salze, welche übrigens für fast alle Anwendungen des salpetrigsauren Kali's nicht einmal schädlich sind, vollständig zu entfernen, übergiefst man die Flüssigkeit mit ihrem $1^1/_2$ fachen Volumen 90procentigem Spiritus, schüttelt mehrmals damit durch und läfst 12 Stunden stehen. Es bilden sich drei Schichten: zu unterst kleine Krystalle von Salpeter und schwefelsaurem Kali, darauf eine dicke ölförmige, eine concentrirte wässerige Lösung des salpetrigsauren Kali's, und zu oberst eine schwach gelb gefärbte von wässerigem Weingeist, deren gelbliche Färbung von geringen Mengen Nitrit herrührt. Die oberste Schicht zieht man mit einem Heber ab, filtrirt die folgende und dampft das Filtrat rasch zur Trockne, wobei das salpetrigsaure Kali als ein weifses feines Krystallmehl zurückbleibt.

Durch langsames Verdunsten seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure unter der Luftpumpe erhält man es in undeutlichen blätterigen Krystallen, deren Zusammensetzung aus Folgendem ersichtlich ist.

0,5312 Grm. gaben 1,417 Grm. $KOSO_3$ = 0,7663 Grm. KO = 50,05 pC. KO.

1,8751 Grm. gaben 1,736 Grm. $KOSO_3$ = 0,9388 Grm. KO = 50,02 pC. KO.

Formel: $KONO_3 + HO$.

	Berechnet		Gefunden
KO	47,11	50,06	50,03
NO_3	38,00	40,38	—
HO	9,00	9,56	—
	94,11	100,00.	

Diese Formel stimmt genau mit der von Lang gefundenen überein. Zu bemerken ist hierbei noch, dafs dessen Arbeit erst erschien, als diese bereits vollendet war.

Das trockene Salz zerfliefst an der Luft äufserst rasch, ist in absolutem Alkohol sehr schwer löslich und seine Verwandtschaft zum Wasser so grofs, dafs es in 90 procentigem Weingeist zu einer ölförmigen Flüssigkeit zergeht. Aus concentrirt wässeriger Lösung wird es dagegen durch eine hinreichende Menge absoluten Alkohols fast vollständig als weifses krystallinisches Pulver gefällt.

Es reagirt neutral.

Salpetrigsaures Natron. — Die Bildung dieses Salzes geschieht auf dieselbe Weise, wie die des vorigen, nämlich durch Schmelzen von 5 Theilen Natronsalpeter mit 6 Theilen Blei; nur die Reinigung ist etwas verschieden.

Man laugt die geschmolzene Masse mit siedendem Wasser aus, filtrirt und leitet in das Filtrat Kohlensäure, um sowohl das freie Natron als auch das dadurch gelöste Bleioxyd in kohlensaure Salze überzuführen, kocht darauf die Flüssigkeit sehr stark ein, läfst erkalten und filtrirt das auskrystallisirte kohlensaure sowie salpetersaure Natron sammt dem kohlensauren Bleioxyd ab. Die Lösung dampft man zur Trockne, kocht den Rückstand mit einer verhältnifsmäfsig grofsen Menge absoluten Alkohols aus und filtrirt siedend. Auf dem Filter bleiben die letzten Spuren des kohlensauren und salpetersauren Natrons zurück, da beide bekanntlich in wasserfreiem Weingeist unlöslich sind. Das Filtrat hinterläfst nach dem Abdestilliren des Alkohols das salpetrigsaure Natron als weifses krystallinisches Pulver, das an der Luft allmälig zerfliefst, jedoch lange nicht so rasch, wie das Kalisalz. Durch langsames Verdunsten der wässerigen Lösung bei gelinder Wärme erhält man das Natronnitrit in schönen durchsichtigen Rhomboëdern, die, wie sich bei dem Erhitzen in einer Glas-

röhre ergiebt, kein Wasser enthalten, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

Es gaben :

1,6532 Grm. 1,6981 Grm. $NaOSO_3$ = 0,7413 Grm. NaO = 44,84 pC. NaO.

2,0315 Grm. gaben 2,0855 Grm. $NaOSO_3$ = 0,9105 Grm. NaO = 44,82 pC. NaO.

Formel : $NaONO_3$.

	Berechnet		Gefunden
NaO	31	44,93	44,83
NO_3	38	55,07	—
	69	100,00.	

Es entzieht 90 procentiger Alkohol kein Wasser, sondern löst sich darin beim Erwärmen ziemlich leicht; auch wird es aus der concentrirten wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol nicht gefällt. Dieser nimmt, wenn auch gerade keine grofse Menge, doch so viel davon auf, dafs die Darstellung auf die angegebene Weise möglich wird.

Salpetrigsaurer Baryt. — Man stellt dieses Salz gewöhnlich nach zwei verschiedenen Methoden dar, nämlich entweder durch vorsichtiges und nicht zu lange andauerndes Erhitzen des salpetersauren Salzes, oder durch Einleiten von Untersalpetersäuredämpfen in Aetzbarytlösung.

Ersteres Verfahren liefert eine verhältnifsmäfsig nur geringe Ausbeute, und letzteres ist dann unvortheilhaft, wenn man den Aetzbaryt erst aus dem salpetersauren Salze, sei es nun durch heftiges Glühen desselben für sich oder mit Eisen gewinnt, da man hierbei den im Anfange entstehenden salpetrigsauren Baryt unnöthigerweise später wieder zerstört.

Vortheilhafter verfährt man daher in der Weise, dafs man den salpetersauren Baryt in einem hessischen Tiegel nur so lange bei niedriger Temperatur im Schmelzen erhält, bis

er der Hauptsache nach in ein Gemenge von Aetzbaryt und Barytnitrit übergegangen ist, was man an dem Dickflüssigwerden der Masse erkennen kann, ihn darauf ausgiefst, in viel Wasser löst und in diese Lösung so lange Untersalpetersäuredämpfe (die man aus einem Gemenge von Stärke und Salpetersäure entwickelt) leitet, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt. Sie enthält dann aufser Nitrit nur noch salpetersauren, sowie etwas freien Aetzbaryt.

Hat man nicht gerade jenes Salz zur Verfügung, so kann man auch recht gut in Wasser vertheilten kohlensauren Baryt so lange mit Untersalpetersäure behandeln, bis er beinahe ganz gelöst ist; nur mufs man auf 1 Theil desselben wenigstens 12 Theile Wasser nehmen. Läfst man das Einleitungsrohr bis auf den Boden des Kolbens reichen, so wird schon durch den Gasstrom selbst der kohlensaure Baryt im Wasser suspendirt erhalten, was man durch zeitweiliges Umschütteln befördert. Die Ausbeute, die man auf diese Weise bekommt, ist ganz befriedigend, jedoch nicht so grofs, als wenn man dieselbe Quantität von kohlensaurem Baryt vorher in salpetersauren verwandelt und nach der zuerst angegebenen Methode verfahren hätte.

Versuche, durch gleichzeitiges Einleiten von Luft und überschüssigem Stickstoffoxydgase in Aetzbarytlösung reinen salpetrigsauren Baryt zu gewinnen, mifsglückten insofern, als zwar eine grofse Menge dieses Salzes entstand, dasselbe aber stets mit etwas salpetersaurem Baryt verunreinigt war.

Um nun das nach dem ersten Verfahren erhaltene Gemenge auf Nitrit zu verarbeiten, verfährt man am besten, nach der Vorschrift von Fischer, folgendermafsen :

Zuerst entfernt man durch Einleiten von Kohlensäure und Filtriren allen freien Baryt, dampft das Filtrat stark ein, läfst erkalten und giefst die Lösung vom auskrystallisirten salpetersauren Baryt ab, worauf man sie mit ungefähr dem

doppelten Volumen 90procentigen Alkohols versetzt, um die letzten noch in Lösung gebliebenen Mengen jenes Salzes niederzuschlagen. War die wässerige Lösung äufserst concentrirt, so fällt zugleich auch etwas salpetrigsaurer Baryt mit aus, den man durch Erhitzen bis zum Sieden wieder in Lösung bringt.

Das Filtrat hinterläfst nach dem Abdestilliren des Weingeists eine gelbe, sehr concentrirte, wässerige Lösung des Barytnitrits, welche, bei 100° bis zu einem gewissen Punkte eingedunstet, bei dem Erkalten zu einem Aggregat sehr feiner Nadeln erstarrt. Setzt man dagegen das Abdampfen bei gelinder Wärme allmälig noch weiter fort, so erhält man neben jenen auch noch gröfsere Krystalle, die aus einer sechsseitigen Säule mit sechsseitiger Pyramide bestehen.

Noch leichter und reichlicher bekommt man diese Krystalle, wenn man auf eine sehr concentrirte wässerige Lösung des Barytnitrits vorsichtig eine hinreichende Menge absoluten Alkohols so gieſst, dafs sich derselbe nicht mit ersterer mischt, und dann das gut bedeckte Gefäfs vor Erschütterungen geschützt längere Zeit stehen läfst. Indem der Alkohol jener Lösung ganz allmälig Wasser entzieht, entsteht zuerst an der Berührungsfläche beider Schichten eine dünne Haut, deren kleine Krystalle langsam von oben nach unten fortwachsen.

Dieselben sind luftbeständig, in Wasser äufserst leicht, in absolutem Alkohol fast gar nicht und in 90procentigem schwer löslich. Mit steigendem Wassergehalte des Weingeists nimmt ihre Löslichkeit bedeutend zu.

Ihre Analyse ergab Folgendes :

2,2215 Grm. des wohlgetrockneten Salzes lieferten 2,0918 Grm. $BaOSO_3$ = 1,3741 Grm. BaO = 61,85 pC. BaO.

1,5213 Grm. gaben 1,433 Grm. $BaOSO_3$ = 0,9413 Grm. BaO = 61,87 pC. BaO.

Formel : $BaONO_3 + HO$.

	Berechnet		Gefunden
BaO	76,59	61,97	61,86
NO_3	38,00	30,75	—
HO	9,00	7,28	—
	123,59	100,00.	

Lang fand dieselbe Formel.

Das Salz reagirt neutral.

Salpetrigsaurer Strontian. — Zur Gewinnung desselben verfährt man genau wie beim vorigen Salze; nur mufs man gewöhnlich die nach dem Abdestilliren des Alkohols erhaltene concentrirte wässerige Lösung nochmals filtriren, da sich häufig noch Spuren von salpetersaurer Strontianerde abgeschieden haben, was daher rührt, dafs dieses Salz in alkoholischen Flüssigkeiten nicht vollkommen unlöslich ist.

Hat die Lösung des salpetrigsauren Strontians einen gewissen Concentrationsgrad erreicht, so erstarrt sie beim Erkalten, ebenso wie das Barytsalz, zu feinen, fächerartig auseinander gehenden Nadeln, die in feuchter Luft langsam zerfliefsen, aus dieser Lösung aber bei trockener Luft wieder auskrystallisiren. Nach Lang haben sie die Formel: $SrONO_3$.

Setzt man das Verdunsten langsam bei einer Temperatur von 90° fort, so erhält man das Strontiannitrit in schönen luftbeständigen Octaëdern, die bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung zeigten:

2,8607 Grm. gaben 2,1212 Grm. $SrOCO_2$ = 1,4878 Grm. SrO = 52,01 pC. SrO.

2,0121 Grm. gaben 1,868 Grm. $SrOSO_3$ = 1,0529 Grm. SrO = 52,33 pC. SrO.

Formel: $SrONO_3 + HO$.

	Berechnet		Gefunden
SrO	51,67	52,37	52,17
NO_3	38,00	38,51	—
HO	9,00	9,12	—
	98,67	100,00.	

In absolutem Alkohol ist es nur äufserst wenig, in 90procentigem Weingeist dagegen ziemlich leicht löslich.

Es reagirt ebenfalls vollkommen neutral.

Salpetrigsaurer Kalk. — Die Lösung des nach dem Verfahren von Fischer aus dem Silbersalze dargestellten Kalknitrits hinterläfst beim Abdampfen eine krystallinische, an der Luft zerfliefsende Masse, die, bei 100° getrocknet, sich als $CaONO_3 + HO$ erweist, was auch mit Lang's Resultaten übereinstimmt.

1,048 Grm. gaben 0,6941 Grm. $CaOCO_2$ = 0,3887 Grm. CaO = 37,09 pC. CaO.

1,5632 Grm. gaben 1,0488 Grm. $CaOCO_2$ = 0,5873 Grm. CaO = 37,57 pC. CaO.

Formel : $CaONO_3 + HO$.

	Berechnet		Gefunden
CaO	28	37,33	37,33
NO_3	38	50,67	—
HO	9	12,00	—
	75	100,00.	

Salpetrigsaure Magnesia. — Sie wird am leichtesten durch gegenseitige Zersetzung von Bittersalz mit salpetrigsaurem Baryt rein erhalten. Das gelbe Filtrat zersetzt sich beim Erhitzen sehr leicht unter Stickstoffoxydgasentwickelung und hinterläfst beim Verdunsten im Vacuo über Schwefelsäure das Magnesianitrit in Form einer blätterigen, an der Luft äufserst rasch zerfliefsenden Salzmasse, die sowohl von absolutem als auch 90procentigem Alkohol leicht aufgenommen wird.

Das unter der Luftpumpe vollständig getrocknete Salz besafs folgende Zusammensetzung.

1,3409 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,3505 Grm. MgO = 26,14 pC. MgO.

2,0977 Grm. gaben 0,5484 Grm. MgO = 26,14 pC. MgO.

1,5632 Grm. gaben 0,3741 Grm. HO = 23,93 pC. HO.
1,8753 Grm. gaben 0,4482 Grm. HO = 23,90 pC. HO.

Dasselbe Salz von einer anderen Darstellung:

1,9823 Grm. gaben 0,5199 Grm. MgO = 26,23 pC. MgO.
2,0013 Grm. gaben 0,4753 Grm. HO = 23,75 pC. HO.

Formel: $MgONO_3 + 2\,HO$.

	Berechnet		Gefunden
MgO	20	26,32	26,17
NO_3	38	50,00	—
2 HO	18	23,68	23,86
	76	100,00.	

Lang giebt für das Magnesiasalz die Formel $MgONO_3 + 3\,HO$ an.

Bei der Wasserbestimmung der salpetrigsauren Salze verfährt man am Besten ähnlich wie bei einer organischen Elementaranalyse. Man zersetzt nämlich die Substanz durch Erhitzen in einer böhmischen Glasröhre, während man trockene Kohlensäure hindurchleitet, um die entweichenden Gase über die glühende Kupferschicht zu treiben, und fängt die Wasserdämpfe in einer vorgelegten Chlorcalciumröhre auf.

Salpetrigsaures Nickeloxydul. — Die aus Barytnitrit und reinem schwefelsaurem Nickeloxydul erhaltene schöne grüne Lösung von salpetrigsaurem Nickeloxydul zersetzt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und rasch beim Kochen, indem daraus ein grünes basisches Salz ausfällt. Dampft man sie unter der Luftpumpe über Schwefelsäure ein, so bläht sich die Masse, nachdem sie Syrupconsistenz angenommen hat, sehr stark auf. Die Ursache hiervon liegt in dem Freiwerden von Stickstoffoxydgas, wie man deutlich erkennt, wenn man Luft in die Glocke läfst, indem sich dann sogleich dicke rothe Dämpfe von Untersalpetersäure bilden.

Ich habe stets nur dieses Verhalten beobachtet und nie Krystalle entstehen sehen, wie Lang angiebt. Dieselben

sollen nach ihm eine rothgelbe Farbe haben und die Zusammensetzung des wasserfreien neutralen Salzes besitzen.

Die zurückgebliebene schaumige Masse zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser und auch in Alkohol leicht auf, setzt aber schon nach kurzer Zeit eine dicke grüne Gallerte ab, die nach dem Filtriren, vollständigem Auswaschen und Trocknen ein grünes Pulver bildet, das auch von Weingeist nicht aufgenommen wird.

Das Filtrat davon besteht aus einem Gemenge von salpeter- und salpetrigsaurem Nickeloxydul.

Das grüne Pulver entwickelt mit Säuren Stickstoffoxydgas und ergab bei der Analyse Folgendes :

1,0236 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,6742 Grm. NiO = 65,866 pC. NiO.

1,5468 Grm. gaben 1,0228 Grm. NiO = 66,12 pC. NiO.

Beide Salze waren von verschiedenen Darstellungen.

Formel : $2\,NiO + NO_3$.

	Berechnet		Gefunden
$2\,NiO$	74	66,07	65,99
NO_3	38	33,93	
	112	100,00.	

Salpetrigsaures Kobaltoxydul. — Man stellt dasselbe ebenso wie das Nickelsalz dar. Aus seiner dunkelweinrothen Lösung scheidet sich schon beim gelinden Erwärmen ein braun-schwarzer Körper ab, während Stickstoffoxydgas entweicht. Derselbe besteht aus sehr basischem salpetrigsaurem Kobaltoxyd.

Versucht man, das Kobaltoxydulnitrit durch Verdunsten im Vacuo in fester Form darzustellen, so wird ebenfalls in grofser Menge jenes Gas frei, und es bleibt eine blätterige, rothe Salzmasse zurück. Sie besteht aus salpetrigsaurem Kobaltoxyd und -Oxydul; denn ihre wässerige Lösung giebt mit

Aetznatron einen braun-schwarzen, in Essigsäure mit brauner, in Oxalsäure mit grüner Farbe löslichen Niederschlag und mit überschüssigem salpetrigsaurem Kali, selbst beim völligen Ausschlufs der Luft (den man durch vorheriges Fällen der Gefäfse mit Kohlensäure erzielen kann), sofort den bekannten tief citronengelben Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali. Die über demselben stehende Flüssigkeit ist immer noch schwach roth gefärbt und läfst beim Aussetzen an die Luft ebenfalls, aber erst allmälig, das erwähnte Doppelsalz fallen.

Salpetrigsaures Zinkoxyd. — Die Lösung desselben zersetzt sich beim Concentriren unter der Luftpumpe ebenfalls in ein basisches Salz, welches sich in Form weifser Blättchen abscheidet und beim Behandeln der eingetrockneten Masse mit Wasser in reichlicher Menge zurückbleibt. Nach dem vollständigen Auswaschen und Trocknen wurde es analysirt. Das Material war von verschiedenen Darstellungen.

0,3383 Grm. gaben beim Glühen 0,2299 Grm. ZnO = 67,96 pC. ZnO.

1,5631 Grm. gaben 1,063 Grm. ZnO = 68,01 pC. ZnO.

1,021 Grm. gaben 0,694 Grm. ZnO = 67,97 pC. ZnO.

Formel : $2\,ZnO + NO_3$.

	Berechnet		Gefunden
$2\,ZnO$	81,06	68,08	67,98
NO_3	38,00	31,92	—
	119,06	100,00.	

Salpetrigsaures Cadmiumoxyd. — Verdunstet man die Lösung dieses Körpers im Vacuo über Schwefelsäure, so erhält man schliefslich eine zähe teigförmige Masse, die nur sehr langsam noch Wasser verliert und ganz trocken wird. Sie zerfliefst an der Luft äufserst rasch, hinterläfst aber beim Behandeln mit Wasser ein unlösliches weifses Pulver, dessen

Menge zwar nur gering ist, aber doch eine stattgefundene theilweise Zersetzung andeutet. Auch in absolutem Alkohol löst sich die trockene Salzmasse bis auf den erwähnten Rückstand leicht auf. Jedenfalls ist das Cadmiumoxydnitrit ungleich beständiger, als das salpetrigsaure Zinkoxyd.

Bei der äufserst geringen Menge des auf diese Weise erhaltenen Pulvers vermochte ich leider nur eine einzige Analyse davon zu machen. Dieselbe ergab Folgendes :

0,0981 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,075 Grm. CdO = 76,45 pC. CdO.

Hiernach würde die Formel desselben $2\,CdO + NO_3$ sein; dieselbe erfordert 77,11 pC. CdO.

Salpetrigsaures Kupferoxyd. — Das neutrale salpetrigsaure Kupferoxyd existirt ebenfalls nur in Lösung, die sehr schön grün gefärbt ist, an der Luft aber sich rasch oxydirt. Sie entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoffoxydgas, noch mehr beim Abdampfen unter der Luftpumpe, während sich blaue glänzende Blättchen abscheiden, die auch schon von Fischer erwähnt werden. Beim Behandeln der eingetrockneten Masse mit Wasser bleiben sie rein zurück.

1,5386 Grm. derselben gaben 1,041 Grm. CuO = 67,66 pC.
1,0251 Grm. gaben 0,6934 Grm. CuO = 67,64 pC. CuO.
2,0381 Grm. gaben 1,3772 Grm. CuO = 67,57 pC. CuO.

Das Material zu diesen Analysen war von zwei verschiedenen Darstellungen.

Formel : $2\,CuO + NO_3$.

	Berechnet		Gefunden
$2\,CuO$	79,36	67,62	67,62
NO_3	38,00	32,38	—
	117,36	100,00.	

II. *Doppelsalze der salpetrigen Säure.*

Salpetrigsaures Nickeloxydul-Kali. — Setzt man zu frisch dargestelltem salpetrigsaurem Nickeloxydul reines Kalinitrit im Ueberschufs, so entsteht, wenn beide Flüssigkeiten äufserst concentrirt waren, ein braungelber, stark krystallinischer Niederschlag, der beim Verdünnen mit etwas Wasser wieder verschwindet und durch Abdampfen dieser Lösung im Vacuo oder bei gelinder Wärme in ziemlich grofsen, einem Kobaltsalze sehr ähnlichen, schön rothbraun gefärbten Octaëdern erhalten wird.

Dieselben sind vollkommen luftbeständig und werden von absolutem Alkohol gar nicht, von 90procentigem spurenweis aufgenommen. In Wasser lösen sie sich äufserst leicht mit intensiv grüner Farbe und können durch vorsichtiges Verdunsten desselben wieder mit ihrer ursprünglichen Farbe und Form erhalten werden; erwärmt man jedoch jene Lösung, so entwickelt sich, noch lange bevor die Temperatur die Siedhitze erreicht hat, Stickstoffoxydgas, und ein grüner gallertartiger Niederschlag fällt zu Boden. Derselbe besteht aus basisch-salpetrigsaurem Nickeloxydul.

1,0045 Grm. des Doppelsalzes gaben 0,1518 Grm. NiO = 15,11 pC. NiO.

1,5205 Grm. gaben 0,229 Grm. NiO = 15,06 pC. NiO und 1,0792 Grm. $KOSO_3$ = 0,5836 Grm. KO = 38,38 pC. KO.

Zur Bestimmung der mit dem Nickeloxydul verbundenen salpetrigen Säure setzte ich zu der Lösung chemisch reines Barytwasser im Ueberschufs, filtrirte das Nickeloxydulhydrat nebst dem durch Einwirkung der Luft entstandenen kohlensauren Baryt ab, leitete in das Filtrat Kohlensäure, erhitzte zum Sieden, filtrirte und fällte den salpetrigsauren Baryt durch Schwefelsäure.

0,7933 Grm. gaben 0,3742 Grm. $BaOSO_3$, entsprechend 0,1224 Grm. NO_3 = 15,429 pC. NO_3.

Dasselbe Salz von einer anderen Darstellung:

1,8315 Grm. gaben 0,2763 Grm. NiO = 15,09 pC. und 1,3016 Grm. $KOSO_3$ = 0,7039 Grm. KO = 38,43 pC.

Formel: $NiONO_3 + 2KONO_3$.

	Berechnet		Gefunden
NiO	37,00	15,09	15,09
NO_3	38,00	15,50	15,43
2 KO	94,22	38,42	38,41
$2NO_3$	76,00	30,99	—
	245,22	100,00.	

Lang erhielt dieselbe Formel.

Setzt man zu salpetrigsaurem Nickeloxydul eine Lösung von Barytnitrit, so entsteht nicht die geringste Fällung; aber man erhält sofort und selbst bei grofser Verdünnung einen rothgelben krystallinischen Niederschlag, wenn man zu jenem Gemisch noch salpetrigsaures Kali hinzufügt. Der erhaltene Körper wird von kaltem Wasser nur sehr wenig, von kochendem aber in gröfserer Menge mit grüner Farbe gelöst und scheidet sich beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in rothgelben Krusten ab, die aus einem Aggregate mikroscopisch kleiner Krystalle bestehen. Er ist luftbeständig und enthält Kali, Baryt und Nickeloxydul gebunden an salpetrige Säure. Die quantitative Zusammensetzung, die ich noch nicht ermittelt hatte, giebt Lang zu $KONO_3 + BaONO_3 + NiONO_3$ an.

In absolutem sowie 90 procentigem Alkohol ist er unlöslich.

Eine Verbindung des salpetrigsauren Natrons mit Nickeloxydulnitrit darzustellen, hat mir nicht gelingen wollen.

Salpetrigsaures Zinkoxyd-Kali. — Durch Verdunsten eines Gemisches von salpetrigsaurem Zinkoxyd mit Kalinitrit erhält man zwei der Krystallform nach verschiedene Doppel-

salze. Wahrscheinlich unterscheiden sich beide auch durch die Zusammensetzung. Wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit ist ihre Reindarstellung mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, da sich immer basisch-salpetrigsaures Zinkoxyd und Salpeter mit bildet. Das erste Salz erhielt Lang ebenfalls und giebt dafür folgende Formel an : $KONO_3 + ZnONO_3 + HO$.

Salpetrigsaures Cadmiumoxyd-Kali. — Versetzt man salpetrigsaures Cadmiumoxyd mit überschüssigem Kalinitrit und dampft bei gelinder Wärme ein, so scheiden sich zuerst schwach gelb gefärbte Würfel aus und dann aus der von ihnen abfiltrirten Mutterlauge prismenförmige, rhombische, dem Salpeter sehr ähnliche Krystalle.

Ersteres Salz erhält man durch Umkrystallisiren vollkommen rein in ganz farblosen, sehr schön ausgebildeten Hexaëdern, die sich an der Luft nicht verändern, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer und auch in 90procentigem nur wenig löslich sind. Sie enthalten kein Wasser und entwickeln beim Erhitzen die Zersetzungsproducte der salpetrigen Säure, Cadmiumoxyd und salpetrigsaures Kali hinterlassend. Ihre wässerige Lösung wird durch Kochen fast gar nicht verändert.

Die Resultate der Analyse waren folgende :

1,3493 Grm. gaben 0,673 Grm. CdS = 0,5982 Grm. CdO = 44,33 pC. CdO und 0,4134 Grm. $KOSO_3$ = 0,2235 Grm. KO = 16,56 pC. KO.

3,2533 Grm. gaben 1,4355 Grm. CdO = 44,12 pC. CdO.

2,242 Grm. gaben 1,1176 Grm. CdS = 0,9934 Grm. CdO = 44,31 pC. CdO und 0,6745 Grm. $KOSO_3$ = 0,3647 Grm. KO = 16,27 pC. KO.

Das Schwefelcadmium war stets einigemale mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen.

Formel : $2\,CdONO_3 + KONO_3$.

	Berechnet		Gefunden
$2CdO$	128,00	44,27	44,26
$2NO_3$	76,00	26,29	—
KO	47,11	16,30	16,42
NO_3	38,00	13,14	—
	289,11	100,00.	

Die Analyse des oben erwähnten prismenförmigen Salzes mifsglückte mir; es ist jedoch wahrscheinlich dieselbe Verbindung, welche auch Lang beschreibt und wofür er die Formel: $KONO_3 + CdONO_3$ angiebt. Aufser diesem erhielt er noch ein zweites Salz in gelben Tafeln, $2KONO_3 + CdONO_3$.

Salpetrigsaures Bleioxyd-Kali. — Beim Verdunsten einer mit überschüssigem Kalinitrit versetzten Lösung von salpetrigsaurem oder noch einfacher essigsaurem Bleioxyd erstarrt die schön rothgelbe, bis zu einem bestimmten Grade concentrirte Flüssigkeit beim Abkühlen zu einem Brei von nadelförmigen Krystallen. Befreit man dieselben durch Pressen von der Mutterlauge und löst sie in einer eben hinreichenden Menge heifsen Wassers, so scheidet das Salz sich beim sehr langsamen Abkühlen dieser Lösung in schönen orangegelben sechsseitigen Prismen ab, die, nach Fischer, dem monoklinischen Systeme angehören. Sie sind luftbeständig, in Wasser äufserst leicht mit gelber Farbe löslich und werden auch von absolutem, sowie noch mehr von 90procentigem Alkohol aufgenommen.

2,8413 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 1,95 Grm. $PbOSO_3$ = 1,4354 Grm. PbO = 50,52 pC. PbO.

2,7137 Grm. gaben 1,8607 Grm. $PbOSO_3$ = 1,3696 Grm. PbO = 50,47 pC. PbO.

2,7099 Grm. gaben 0,8089 $KOSO_3$ = 0,4875 Grm. KO = 16,14 pC. KO.

1,6704 Grm. gaben 0,4998 $KOSO_3$ = 0,2703 Grm. KO = 16,19 pC. KO.

0,7516 Grm. gaben 0,025 Grm. HO = 3,33 pC. HO.

1,1577 Grm. gaben 0,0357 Grm. HO = 3,08 pC. HO.

3,0847 Grm. gaben 1,642 Grm. $BaOSO_3$, entsprechend 0,5352 Grm. NO_3 = 17,35 pC. NO_3.

Formel : $4\,PbONO_3 + 3\,KONO_3 + 3\,HO$.

	Berechnet		Gefunden
4 PbO	446,28	50,68	50,49
4 NO_3	152,00	17,26	17,35
3 KO	141,38	16,05	16,16
3 NO_3	114,00	12,94	—
3 HO	27,00	3,07	3,20
	880,61	100,00.	

Salpetrigsaures Kupferoxyd-Kali. — Die durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit salpetrigsaurem Baryt erhaltene grüne Flüssigkeit nimmt beim Vermischen mit Kalinitrit eine noch dunklere Färbung an, und man bekommt aus diesem Gemenge nach dem Concentriren unter der Luftpumpe oder bei ganz gelinder Wärme dünne prismenförmige Krystalle, die im reflectirten Lichte ganz undurchsichtig schwarz, im durchfallenden dagegen dunkelgrün erscheinen. Aus ihrer wässerigen Lösung scheiden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig und sehr rasch beim Kochen hellblaue unlösliche Blättchen von halbsalpetrigsaurem Kupferoxyd ab, während die frei gewordene salpetrige Säure zur Bildung von salpetersaurem Kali Veranlassung giebt und Stickstoffoxydgas frei wird, das deutlich an dem Geruche zu erkennen ist. Daher kommt es denn, dafs das Salz fast immer diese beiden Verunreinigungen enthält.

Um es rein darzustellen, befreit man die auf die eben angegebene Weise erhaltenen unreinen Krystalle durch Pressen

zwischen Fliefspapier von der Mutterlauge, löst sie darauf in einer möglichst geringen Menge warmen, aber nicht zu heifsen Wassers, filtrirt rasch von dem halb-salpetrigsauren Kupferoxyd, sowie dem zum Theil ungelöst gebliebenen Salpeter ab und läfst das Filtrat langsam erkalten. Sobald sich eine hinreichende Menge Krystalle ausgeschieden haben, gieſst man die Mutterlauge ab, legt das Salz zwischen Fliefspapier und trocknet es an der Luft.

Dieselbe Verbindung bildet sich auch beim Vermischen einer Lösung von schwefel-, salpeter-, salz- oder essigsaurem Kupferoxyd mit einer hinreichenden Menge Kalinitrit, nur wird die Reindarstellung derselben sehr erschwert; am leichtesten gelingt sie noch bei Anwendung essigsauren Kupferoxyds, da das entstehende zerfliefsliche essigsaure Kali sich am leichtesten durch Umkrystallisiren entfernen läfst.

Das salpetrigsaure Kupferoxyd-Kali ist im trockenen Zustande vollkommen luftbeständig, in Wasser äufserst leicht und in absolutem sowie 90 procentigem Alkohol etwas mit blafsgrüner Farbe löslich.

Die Analyse ergab Folgendes :

1,3174 Grm. gaben 0,2482 Grm. CuO = 18,840 pC. und 0,8246 Grm. $KOSO_3$ = 0,4459 Grm. KO = 33,85 pC. KO.

1,3459 Grm. gaben 0,8460 Grm. $KOSO_3$ = 0,4575 Grm. KO = 33,99 pC. KO.

0,7045 Grm. gaben 0,0157 Grm. HO = 2,23 pC. HO.

1,0515 Grm. gaben 0,0239 Grm. HO = 2,27 pC. HO.

1,0593 Grm. gaben 0,2003 Grm. CuO = 18,91 pC. CuO.

1,8322 Grm. gaben 0,3468 Grm. CuO = 18,93 pC. CuO.

2,0031 Grm. gaben 1,2518 Grm. $KOSO_3$ = 0,6769 Grm. KO = 33,79 pC. KO.

0,7964 Grm. gaben 0,0193 Grm. HO = 2,42 pC. HO.

Formel : $2\,CuONO_3 + 3\,KONO_3 + HO$.

	Berechnet		Gefunden
2 CuO	79,36	18,91	18,89
2 NO_3	76,00	18,11	—
3 KO	141,33	33,68	33,88
3 NO_3	114,00	27,16	—
HO	9,00	2,14	2,31
	419,69	100,00.	

Salpetrigsaures Silberoxyd-Kali. — Am leichtesten erhält man dieses von Fischer entdeckte Doppelsalz vollkommen rein, wenn man salpetrigsaures Silberoxyd, welches aber nicht erst durch Umkrystallisiren gereinigt zu sein braucht, sondern nur durch Pressen und einmaliges Auswaschen von der Mutterlauge befreit ist, in eine auf 60 bis 70° erwärmte concentrirte Lösung von reinem Kalinitrit so lange einträgt, bis dieselbe nichts mehr davon aufnimmt, heifs filtrirt und das Filtrat, vor Licht geschützt, bei mäfsiger Temperatur verdunstet.

Das Salz krystallisirt dann entweder in schönen grofsen rhombischen Tafeln, oder noch häufiger in Prismen desselben Systems. Es besitzt eine gelbe Farbe, ist luftbeständig, verliert aber in Berührung mit Wasser sofort seinen Glanz, indem es durch dasselbe in die beiden Salze, aus denen es besteht, zerlegt wird.

Durch die Hitze erleidet es dieselbe Zersetzung, wie die vorhergehenden.

2,5012 Grm. gaben 1,4431 Grm. AgCl = 1,1668 Grm. AgO = 40,65 pC. AgO und 0,8996 Grm. $KOSO_3$ = 0,4865 Grm. KO = 19,45 pC. KO.

2,8665 Grm. gaben 1,6542 Grm. AgCl = 1,3374 Grm. AgO = 46,66 pC. AgO und 1,0124 Grm. $KOSO_3$ = 0,5475 Grm. KO = 19,1 pC. KO.

1,4983 Grm. gaben 0,057 Grm. HO = 3,80 pC. HO.

1,6717 Grm. gaben 0,0661 Grm. HO = 3,95 pC. HO.

Formel : $AgONO_3 + KONO_3 + HO$.

	Berechnet		Gefunden
AgO	115,97	46,75	46,65
NO_3	38,00	15,32	—
KO	47,11	18,99	19,27
NO_3	38,00	15,32	—
HO	9,00	3,62	3,88
	248,08	100,00.	

Lang giebt dieselbe Formel an.

Laboratorium in Göttingen, November 1862.

Weitere Bemerkungen über die näheren Bestandtheile der Flechten;

von *J. Stenhouse* *).

Die Flechten, welche ich in der neueren Zeit untersucht habe, sind zwei: die südamerikanische Varietät von *Roccella tinctoria*, welche in beträchtlichen Mengen aus der Umgegend von Lima und Valparaiso nach England gebracht und im Handel als *Lima weed* bekannt ist, und die *Roccella tinctoria* var. *fuciformis*, dieselbe, welche ich früher als *Roccella Montagnei* bezeichnet hatte; letztere führt im Handel die Benennung *Angola weed.*

Bald nach der 1848 erfolgten Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand sprach Schunck **) die

*) Aus den Proceedings of the London Royal Society, XII, 263, vom Verfasser mitgetheilt.

**) Philosophical Magazine, October 1848.

Vermuthung aus, dafs die durch Kochen der Lecanorsäure, Erythrinsäure, Alpha- und Beta-Orsellinsäure mit Alkohol erhaltenen Producte sämmtlich derselbe Körper — Heeren's Pseudoërythrin — seien. Kein weiteres Licht wurde auf diesen dunkelen Gegenstand geworfen, bis 1861 Hesse's schöne Abhandlung über diesen Gegenstand erschien *). Die von Hesse untersuchte Orseille-Flechte war die von Angola. Er stellte aus ihr den den Farbstoff gebenden Bestandtheil — welchem er, da er nur sehr schwach die Eigenschaften einer Säure besitzt, wieder den ihm ursprünglich von Heeren gegebenen Namen Erythrin beilegte — durch Behandeln derselben mit Kalkmilch und Fällen der resultirenden Flüssigkeit mit Kohlensäure oder mit Salzsäure dar. Durch Kochen des getrockneten Erythrins mit starkem Alkohol erhielt er den von ihm als orsellinsaures Aethyl bezeichneten Aether, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften er ganz den darüber von Schunck und mir früher gemachten Angaben entsprechend fand. Hesse giebt diesem Aether die Formel $C_{16}H_7(C_4H_5)O_8$ **). Es gelang ihm, durch Behandlung desselben mit Chlor und mit Brom 2 Aeq. Wasserstoff durch die eben genannten Elemente zu ersetzen und so die von ihm als bichlor- und bibromorsellinsaures Aethyl bezeichneten Verbindungen darzustellen. Ich habe Hesse's Versuche, so weit sie die zweifach-gebromte Aetherart betreffen, wiederholt und, wie aus folgenden Analysen hervorgeht, seine Angaben vollständig bestätigt gefunden.

1) 0,7960 Grm. Substanz, im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, gaben in gewöhnlicher Weise behandelt 0,8390 AgBr.

2) 0,6735 Grm. gaben 0,8400 CO_2 und 0,1740 HO.

---

*) Diese Annalen CXVII, 297.

**) C = 6 u. s. w.

	Berechnet		Gefunden
C_{20}	120	33,89	34,00
H_{10}	10	2,83	2,87
Br_2	160	45,19	44,79
O_8	64	18,09	—
	354.		

Ich stellte auch die entsprechende Methylverbindung dar durch Kochen von Erythrin mit Holzgeist. Wird eine alkoholische Lösung dieser Methylverbindung mit überschüssigem Brom behandelt, so entsteht *bibromorsellinsaures Methyl.* Dasselbe krystallisirt in farblosen flachen Nadeln und gab bei der Analyse, nach dem Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure, die folgenden Resultate :

1) 0,3135 Grm. gaben 0,3463 AgBr.

2) 0,3555 Grm. gaben 0,4155 CO_2 und 0,0850 HO.

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{16}H_5Br_2(C_2H_3)O_8$, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht :

	Berechnet		Gefunden
C_{18}	108	31,77	31,87
H_8	8	2,35	2,65
Br_2	160	47,06	47,00
O_8	64	18,82	—
	340	100,00.	

Ich habe auch etwas Alpha-Orsellinsäure aus der südamerikanischen Varietät der *Roccella tinctoria* bereitet. Durch Behandlung der aus dieser Säure dargestellten Aethylverbindung mit Brom wurde ein Körper erhalten, welcher sich nach Eigenschaften und Zusammensetzung als mit der von Hesse aus Erythrin erhaltenen zweifach-gebromten Aethylverbindung ganz identisch erwies, wie aus folgenden analytischen Bestimmungen hervorgeht :

1) 1,1890 Grm. gaben 1,2658 AgBr.

2) 1,0415 Grm. gaben 1,2970 CO_2 und 0,2860 HO.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	33,89	33,96
Wasserstoff	2,83	3,05
Brom	45,19	45,30

Der Umstand, dafs die Aetherarten, welche aus Erythrin und aus Alpha-Orsellinsäure dargestellt sind, nicht nur dieselben Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung, sondern auch dasselbe Atomgewicht haben, giebt einen starken Beweis für die Richtigkeit der von Schunck ausgesprochenen Vermuthung ab.

Orsellinsaures Amyl. — Als getrocknetes Erythrin mehrere Stunden lang mit Amylalkohol gekocht und der überschüssige Alkohol dann abdestillirt wurde, blieb ein Rückstand, welcher bei dem Stehen eine krystallinische Masse gab, die ich jedoch nicht ganz frei von harzartiger Substanz erhalten konnte. Es war somit auch eine Analyse dieser Verbindung nicht möglich. Sie bildete platte, stark glänzende Krystalle. Es ist höchst wahrscheinlich, dafs dieser Körper die eben genannte Amylverbindung war. Der Versuch, ein gebromtes Derivat aus derselben darzustellen, welches sich vielleicht leichter rein erhalten lasse, gab keine genügenden Resultate, obgleich ein solches Derivat zu entstehen schien.

Bildung von Erythroglucin. — Ich habe bereits gezeigt *), dafs bei dem Kochen der früher als Erythrinsäureäther bezeichneten Aethylverbindung des Erythrins mit Kali oder Baryt Alkohol verdampft, während Orcin und Erythroglucin in der Lösung bleiben. Ich habe in neuerer Zeit gefunden, dafs, obgleich Alpha-Orsellinsäure (wie bereits früher angegeben) bei dem Kochen mit Alkalien zwar Orcin aber kein Erythroglucin giebt, doch die aus ihr dargestellte Aethyl-

*) Philos. Transactions f. 1848, 74; diese Annalen LXVIII, 55.

verbindung bei 5- bis 6 stündigem Kochen mit Kalk oder irgend einem Alkali sowohl Orcin als auch Erythroglucin liefert. Um dieses sehr unerwartete Resultat festzustellen, wurde das mit allen seinen characteristischen Eigenschaften erhaltene Erythroglucin der Analyse unterworfen.

0,5315 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,7670 CO_2 und 0,4185 HO,

entsprechend der Zusammensetzung des Erythroglucins :

	Berechnet		Gefunden
C_8	48	39,35	39,35
H_{10}	10	8,19	8,74
O_8	64	52,46	—
	122	100,00.	

Da somit die von zwei verschiedenen Quellen — nämlich Erythrin und Alpha-Orsellinsäure — aus dargestellte Aethylverbindung bei dem Kochen mit Alkalien Erythroglucin liefert, so halte ich es für sehr wahrscheinlich, dafs auch die von Lecanorsäure und anderen Flechtensäuren sich ableitenden Aethylverbindungen bei ähnlicher Behandlung Orcin und Erythroglucin geben, was für die Richtigkeit der von Schunck ausgesprochenen Vermuthung noch eine weitere Bestätigung abgeben würde. Ich wurde nun natürlich dazu geführt, auch die aus Alpha-Orsellinsäure erhaltene Methylverbindung mit Kalk zu behandeln, um entweder eine mit dem Erythroglucin homologe Substanz zu erhalten, oder zu Resultaten zu kommen, welche einiges Licht auf die Constitution des Erythroglucins selbst werfen können. Das Ergebnifs dieses Versuches war ein etwas unerwartetes : denn obschon die Operation mehrmals in ziemlich grofsem Mafsstab ausgeführt und das Kochen mit Kalk bis zur vollständigen Zersetzung der Aetherart fortgesetzt wurde, bildete sich zwar viel Orcin aber kein Erythroglucin. Dasselbe

negative Ergebnifs wurde erhalten bei ähnlicher Behandlung der aus Erythrin dargestellten Methylverbindung. Es scheint somit, dafs Aethyl nothwendig ist zur Bildung von Erythroglucin aus Alpha-Orsellinsäure, und dafs es nicht durch Methyl ersetzt werden kann.

Die sehr grofse Analogie, welche zwischen Erythroglucin und gewöhnlichem Mannit statthat (das erstere ist in der That der Mannit der Flechten-Reihe), veranlafste mich, auf Erythroglucin Jodwasserstoffsäure ebenso einwirken zu lassen, wie diefs von Wanklyn und Erlenmeyer für Mannit ausgeführt worden war *). Eine beträchtliche Menge Erythroglucin wurde in eine Retorte gegeben und mit einem grofsen Ueberschufs starker Jodwasserstoffsäure destillirt, während ein Strom von Kohlensäuregas die heifse Flüssigkeit durchstrich. Ein dunkelgefärbtes Oel von ätherartigem Geruch und gröfserem specifischem Gewicht als das des Wassers ging, zusammen mit viel freiem Jod, in die Vorlage über, während eine grofse Menge eines schwarzen humusartigen Körpers in der Retorte zurückblieb. Der letztere Körper war offenbar eine viel Jod enthaltende organische Verbindung; da er aber in allen den gewöhnlichen Lösungsmitteln — Wasser, Alkohol und Aether — unlöslich war, zeigte sich keine Möglichkeit ihn zu reinigen. Das Oel wurde zur Beseitigung des freien Jods mit metallischem Quecksilber geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalcium entwässert und nochmals destillirt. Die auf diese Art erhaltene Menge war nur sehr gering. Das

*) Ich habe kürzlich erfahren, dafs ein ähnlicher Versuch mit Erythromannit durch Herrn de Luynes in den Comptes rendus der Pariser Academie vom 13. October 1862 (vgl. S. 252 dieses Bandes der Annalen; *d. R.*) beschrieben worden ist. Der obige Aufsatz wurde der Royal Society zu London zehn Tage früher vorgelegt; die darin beschriebenen Versuche wurden im verflossenen Juni ausgeführt. *J. S.*

untersuchte Präparat war fast farblos und siedete bei 90° C. Der Rückstand in der Retorte enthielt noch einen anderen ölartigen Körper, welcher unter rascher Zersetzung bei einer viel höheren Temperatur siedet. Das bei 90° siedende Oel ergab bei der Analyse Zahlen (0,3615 Grm. gaben 0,3630 CO_2 und 0,1870 HO, entsprechend 27,39 pC. Kohlenstoff und 5,75 Wasserstoff), welche sich den von den Formeln des Jodpropyls und Jodbutyls geforderten nähern; aber bei der nur sehr geringen Menge Substanz, welche zu meiner Verfügung stand, war es mir unmöglich, dieses merkwürdige Oel einer gründlicheren Untersuchung zu unterwerfen.

Tribrom-Beta-Orcin. — Ich habe festgestellt, dafs bei Zusatz von Brom zu einer wässerigen Lösung von Beta-Orcin ein bromhaltiges Derivat gebildet wird, welches in Nadeln krystallisirt. Es ist nur wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Es ist in seinen Eigenschaften dem vom gewöhnlichen Orcin sich ableitenden Tribromorcin sehr ähnlich, und vermuthlich auch bezüglich der Constitution. Leider erlaubte mir die geringe Menge des in meinem Besitze befindlichen Beta-Orcins nicht, das Tribrom-Beta-Orcin in einer zur Analyse hinlänglichen Menge darzustellen.

Bei dem jetzigen Stand unseres Wissens werden die folgenden Gleichungen dazu dienen, Licht zu werfen auf die Constitution der wichtigeren von den Flechten abstammenden Verbindungen :

1) Bei dem Kochen von Erythrin mit Alkohol findet der folgende Vorgang statt :

$$\underset{\text{Erythrin}}{C_{56}H_{30}O_{28}} + 2\,C_4H_6O_2 = \underset{\text{Pikroerythrin}}{C_{24}H_{16}O_{14}} + 2\,\underset{\text{Orsellins Aethyl.}}{C_{20}H_{12}O_8} + 2\,HO,$$

2) Bei dem Kochen von Erythrin mit Alkalien findet folgende Umsetzung statt :

$$(a)\quad \underset{\text{Erythrin}}{C_{56}H_{30}O_{28}} + 2\,HO = \underset{\text{Pikroerythrin}}{C_{24}H_{16}O_{14}} + 2\,\underset{\text{Orsellinsäure.}}{C_{16}H_8O_8}$$

Das Pikroerythrin wird dann zu Erythroglucin, Orcin und Kohlensäure, und die Orsellinsäure zu Kohlensäure und Orcin umgewandelt:

$$(\beta)\quad \begin{cases} \underset{\text{Pikroerythrin}}{C_{24}H_{16}O_{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Erythroglucin}}{C_8O_{10}O_8} + \underset{\text{Orcin}}{C_{14}H_8O_4} + 2\,CO_2 \\ \underset{\text{Orsellinsäure}}{2\,C_{16}H_8O_8} = \underset{\text{Orcin.}}{2\,C_{14}H_8O_4} + 4\,CO_2 \end{cases}$$

Diese Gleichungen sind theilweise von mir selbst, theilweise von anderen Forschern aufgestellt worden.

Ueber die Entstehung des Anilinroths;

von *Hugo Schiff.*

Als „Metallanile" bezeichnen wir eine den „Metallaminen" analoge Reihe von Verbindungen. Ebenso wie letztere durch Vereinigung von Metallsalzen mit Ammoniak entstehen, so werden erstere durch Vereinigung jener Salze mit Anilin gebildet. Den Mono-, Di- und Tri-Metallaminen entsprechen Mono-, Di- und Tri-Metallanile.

In den von uns bis jetzt dargestellten Verbindungen der

Monometallanile: $N\begin{cases} \acute{M} \\ C_6H_5 \\ H \end{cases}$

ist M = Zn Cd Sn Cu Hg;

aufserdem existiren noch Di- und Tri-Mercuranile.

Von

Dimetallanilen: $N_2\begin{cases} \overset{\prime\prime}{M} \\ 2\,C_6H_5 \\ H_2 \end{cases}$

haben wir in der Zinnverbindung zwar nur eine einzige, dagegen aber sehr wichtige Verbindung.

In den Verbindungen der

Trimetallanile : $N_3 \left\{ \begin{array}{l} \overset{'''}{M} \\ 3\,C_6H_5 \\ H_3 \end{array} \right.$

ist M = Sb Bi As.

Die Metallanilverbindungen sind fast sämmtlich gut krystallisirt und ungefärbt. Zum Theil lassen sie sich ohne Zersetzung schmelzen, sublimiren oder destilliren. Einige widerstehen sogar dem Einflusse warmer verdünnter Säuren, während andere hierdurch in eine Reihe von Anilindoppelsalzen übergeführt werden; letztere sind leicht löslich, farblos, gut krystallisirt und enthalten Krystallwasser.

Ein besonderes Interesse haben die Metallanilsalze deshalb, weil sie nach unseren Untersuchungen in sehr naher Beziehung zur Bildung des Anilinroths (Fuchsin, Rosanilin) stehen. Das Resultat unserer desfallsigen Untersuchung formuliren wir in dem Satze :

> In allen Fällen, in welchen Anilinroth durch Einwirkung von Metallsalzen auf Anilin erzeugt wird, bildet sich zuerst eine Metallanilverbindung und erst diese liefert, bei höherer Temperatur zersetzt, neben anderen Producten den rothen Farbstoff.

Wir haben die Umsetzung namentlich bei Einwirkung von Zinnchlorid und Quecksilbernitrat, zum Theil unter Beachtung der Mengenverhältnisse, genauer verfolgt und sind dahin gelangt, für die Bildung des Anilinroths Aequivalentengleichungen aufstellen zu können.

Die ausführlichere Darlegung der einzelnen Untersuchungsreihen werden wir im Laufe des Sommers erscheinen lassen.

Bern, Januar 1863.

Untersuchungen über die wolframsauren Salze, die Fluorwolfram-Verbindungen und die kieselwolframsauren Salze;

von *C. Marignac* *).

Ich theile hier ein Resumé einer langen Reihe von Untersuchungen mit, welche ich über die wolframsauren Salze, die Fluorwolfram Verbindungen und eine neue Klasse von Salzen, die kieselwolframsauren, ausgeführt habe. Bei dem Beginn dieser Untersuchungen wollte ich nur die Fluorwolfram-Verbindungen bearbeiten; aber zu jener Zeit herrschte noch eine solche Unsicherheit bezüglich der Zusammensetzung der meisten wolframsauren Salze, dafs ich die Untersuchung dieser Verbindungen noch einmal ganz aufnehmen mufste.

Seitdem ist in Deutschland von Scheibler eine sehr wichtige Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht worden. Meine eigenen Untersuchungen bestätigen in fast allen Punkten die von diesem Chemiker erhaltenen Resultate, so dafs ich über diesen Theil meiner Arbeit rasch hinweggehen kann. Ich glaube, dafs man die hauptsächlichste Thatsache, welche schon vorher durch Riche angegeben war, jetzt als bewiesen betrachten kann: dafs es nämlich nur zwei bestimmt verschiedene Modificationen der Wolframsäure giebt, eine unlösliche, welche die gewöhnlichen wolframsauren Salze bildet, die durch Säuren gefällt werden, und eine andere lösliche, welche die metawolframsauren Salze bildet, die durch Säuren nicht gefällt werden.

Die Constitution der metawolframsauren Salze ist sehr

*) Compt. rend. LV, 888.

einfach. Ich finde in der That, in Uebereinstimmung mit Scheibler, dafs alle Salze dieser Art durch die allgemeine Formel : MO, 4 WO_3 + x aq. ausgedrückt sind.

Bekanntlich sind die neutralen wolframsauren Salze durch die Formel MO, WO_3 ausgedrückt, aber unter dieser Art von Salzen findet man viele saure Salze, welche sehr mannichfaltige und ziemlich complicirte Zusammensetzungsverhältnisse zeigen, wenn sie auch alle $2^1/_3$ bis $2^1/_2$ Aeq. Säure auf 1 Aeq. Basis enthalten. Man mufs sie wahrscheinlich alle als Verbindungen von zweifach-wolframsauren mit dreifach-wolframsauren Salzen betrachten.

Unter diesen Salzen unterscheidet sich eine bemerkenswerthe Reihe durch ihre geringere Löslichkeit (bei Gehalt an alkalischer Basis) und ihre gröfsere Beständigkeit, während fast alle anderen durch wiederholtes Lösen und Krystallisiren zersetzt werden. Es sind diese Salze, welche Laurent unter der Bezeichnung der *parawolframsauren Salze* als eine besondere Klasse betrachtet hatte. Die Zusammensetzung dieser Salze ist der einzige Punkt, in welchem ich nicht ganz mit Scheibler übereinstimme. Diese Salze waren früher als zweifach-wolframsaure Salze betrachtet worden. Laurent schlofs aus seinen Analysen, dafs Säure und Basis in ihnen im Verhältnifs 5 zu 12 stehen. Später glaubte Lotz, dafs dieses Verhältnifs wie 3 zu 7 sei, und Scheibler ist dieser Ansicht beigetreten. Wenn man aber alle Analysen dieser beiden Chemiker zusammenstellt, so sieht man, dafs sie doch noch besser der Formel 5 MO, 12 WO_3 als der Formel 3 MO, 7 WO_3 entsprechen. Ich habe eine grofse Zahl von Analysen dieser Salze ausgeführt, und ich habe geglaubt, die Formel Laurent's wieder aufnehmen zu müssen. Es ist übrigens wahrscheinlich, dafs diese Salze als Doppelsalze zu betrachten sind, und dafs man, um dem

in ihre Zusammensetzung eingehenden Wasser Rechnung zu tragen, ihre Formel zu schreiben hat :

$$3\,(MO,\ HO,\ 2\,WO_3) + 2\,(MO,\ 2\,HO,\ 3\,WO_3).$$

Es ist mir so wenig wie Berzelius geglückt, reine Fluorwolfram-Verbindungen zu erhalten; die durch Behandlung der wolframsauren Salze mit Fluorwasserstoffsäure dargestellten Verbindungen halten noch Sauerstoff zurück und können nach Berzelius als Verbindungen von wolframsauren Salzen mit Fluorwolframsalzen betrachtet werden. Aufser den Verbindungen, auf welche er bereits aufmerksam machte und welche durch die allgemeine Formel : MWO_2Fl_2 oder $MO,\ WO_3 + MFl,\ WFl_3$ ausgedrückt sind, habe ich noch mehrere andere erhalten, in welchen dieselben Elemente nach verschiedenen Verhältnissen vereinigt sind.

Gleichzeitig mit dem Studium dieser Verbindungen habe ich auch einige Untersuchungen über die Fluorboronsalze angestellt; aber sie scheinen nicht die Analogieen zu ergeben, welche sich vermuthen liefsen. Man kann wohl diese beiden Gruppen von Verbindungen mit einander vergleichen, denn die Fluorboronsalze haben auch einige Neigung, sich mit den borsauren Salzen zu verbinden; aber ich habe kein Beispiel von Isomorphismus unter diesen Verbindungen aufgefunden.

Die Untersuchung der Krystallformen der Verbindungen von Fluorwolframsalzen mit wolframsauren Salzen hat mir nur Ein bemerkenswerthes Resultat ergeben, welches mir indessen ein ziemliches Interesse zu bieten scheint. Es besteht nämlich ein vollkommener Isomorphismus zwischen der in die eben genannte Klasse gehörigen Kupferverbindung einerseits und den Kupferverbindungen aus der Klasse der Fluorsilicium-, Fluorzinn- und Fluortitansalze andererseits. Dieser Isomorphismus findet unzweifelhaft statt, weil nicht allein die Wolframkupferverbindung der ersten Art und die

Titankupferverbindung der zweiten Art ganz genau dieselbe Krystallform haben, sondern auch beide sich mit Fluorammonium zu isomorphen Verbindungen vereinigen. Auf den ersten Blick scheint dieser Isomorphismus unerklärlich, und er ist es auch, wenn man die Formeln in der früher gewöhnlichen Art schreibt :

$$CuO, WO_3 + CuFl, WFl_3 \quad \text{und} \quad CuFl, TiFl_2;$$

aber die Verschiedenheiten dieser Formeln sind mehr conventioneller als wesentlicher Art. Man mufs nämlich beachten, dafs die Beziehungen des Isomorphismus nur dann in den Formeln hervortreten, wenn diese nach Atomgewichten, und nicht nach Aequivalentgewichten, der Bestandtheile geschrieben sind. Ich brauche in dieser Beziehung nur an den Isomorphismus der überchlorsauren und der übermangansauren Salze zu erinnern. Da nun das Aequivalentgewicht des Fluors zweiatomig ist, mufs man es verdoppeln. Unterläfst man nun jede Hypothese bezüglich der Art, wie die Elemente zu näheren Bestandtheilen gruppirt sein mögen, so ergeben sich die Formeln der beiden Verbindungen :

$$\dot{C}u\dot{W}O_2Fl_4 \quad \text{und} \quad \dot{C}u\dot{T}iFl_6.$$

Für diese Formeln erscheint der Isomorphismus dieser Verbindungen nicht mehr als Etwas Auffallendes; aber er ist doch bemerkenswerth und kann bis zu einem gewissen Punkt zu den beiden folgenden Schlufsfolgerungen berechtigen :

1) Das Fluor könnte in gewissen Fällen den Sauerstoff nach gleichen Atomen als isomorphes Element vertreten, obgleich das Verhältnifs der Atomgewichte dieser beiden Elemente nicht das ihrer Aequivalentgewichte ist;

2) es erscheint nicht als möglich, Berzelius' Betrachtungsweise bezüglich der Constitution der Sauerstoff und Fluor enthaltenden Wolframverbindungen beizubehalten, nach welcher diese Körper Verbindungen von wolframsauren Salzen und Fluorwolframsalzen wären. Diese Betrachtungsweise giebt

schlechterdings keinen Anhaltspunkt, den Isomorphismus eines solchen Körpers mit einem Fluortitansalz zu erklären.

Die kieselwolframsauren Salze bilden eine ganz neue Art von Salzen. Sie müssen indessen von den meisten Chemikern erhalten worden sein, welche sich mit der Untersuchung der wolframsauren Salze beschäftigten, denn man findet sie gewöhnlich in den Mutterlaugen von der Darstellung der letzteren. Ich bin überzeugt, dafs es solche Salze waren, welche Laurent als polywolframsaure Salze zu einem besonderen Typus zusammengestellt hat: und ich glaube auch, dafs es ein kieselwolframsaures Ammoniaksalz war, was Riche erhalten und als neutrales metawolframsaures Ammoniak beschrieben hat. Aber die Kieselsäure findet sich in diesen Salzen in einem solchen Verbindungszustand, dafs man ihre Anwesenheit leicht übersehen kann.

Diese Salze lassen sich im Allgemeinen leicht erhalten, indem man die Lösung der sauren wolframsauren Salze mit gelatinöser Kieselsäure kochen läfst. Ich habe die Untersuchung dieser Salze noch nicht beendigt, aber ich kann jetzt schon, auf Grund meiner Untersuchung des Kali-, des Natron- und des Ammoniaksalzes, ihre hauptsächlichsten Eigenschaften angeben.

Diese Salze sind sehr leicht löslich und krystallisiren sehr gut. Ihre Lösung verhält sich in mehreren Beziehungen wie die der metawolframsauren Salze; auch sie wird weder durch Säuren noch durch Schwefelwasserstoff gefällt. Sie sind so beständig, dafs sie weder durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure noch selbst beim Abdampfen mit dieser Säure bis zur Trockne zersetzt werden; sie werden hierbei nur zu sauren kieselwolframsauren Salzen. Sie werden hingegen durch Glühen zersetzt und dabei theilweise unlöslich; sie werden auch zersetzt durch Schmelzen mit den Alkalien und

den kohlensauren Alkalien, und hierbei zu einem Gemisch von wolframsauren und kieselsauren Salzen umgewandelt. Ammoniak trübt ihre Auflösung erst nach längerer Zeit; die ausgeschiedene Kieselsäure löst sich beim Kochen leicht in Folge der Verflüchtigung des überschüssigen Ammoniaks.

Soviel ich bis jetzt urtheilen kann, scheinen alle Salze dieser Art eine und dieselbe, aus 10 Aeq. Wolframsäure auf 1 Aeq. Kieselsäure bestehende Säure zu enthalten. Die neutralen Salze enthalten 4 Aeq. Basis. Aber es ist vielleicht passender, diese Zahlen zu verdoppeln und den neutralen kieselwolframsauren Salzen die allgemeine Formel 8 MO, 20 WO_3, 2 SiO_2 zu geben, um dieser Formel auch die sauren Salze und die Doppelsalze, welche sehr zahlreich zu sein scheinen, unterordnen zu können.

Die Zusammensetzung der von mir bereits analysirten Salze ist :

8 NH_4O, 20 WO_3, 2 SiO_2 + 16 aq. Gerades rhombisches Prisma.
7 NH_4O, HO, 20 WO_3, 2 SiO_2 + 24 aq. Amorph; warzig.
6 NH_4O, 2 HO, 20 WO_3, 2 SiO_2 + 18 aq. Schiefes rhombisches Prisma.
3 NH_4O, 5 HO, 20 WO_3, 2 SiO_2 + 8 aq. Amorph; warzig.
3 KO, 5 HO, 20 WO_3, 2 SiO_2 + 26 aq. Hexagonales Prisma.
3 NaO, 5 HO, 20 WO_3, 2 SiO_2 + 17 aq. Symmetrisch-schiefes Prisma.

Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Rubidiums.

(Briefliche Mittheilung von R. Bunsen.)

Das Rubidium läfst sich auf ähnliche Weise wie Kalium aus verkohltem saurem weinsaurem Rubidiumoxyd reducirt erhalten.

75 Grm. dieses Salzes lieferten bei Anwendung eines eigenthümlichen, mit Wasserkühlung versehenen kleinen Condensationsapparates ungefähr 5 Grm. reines, zu einem Stück zusammengeschmolzenes Metall. Dasselbe ist wie Silber äufserst glänzend, weifs mit einem kaum erkennbaren Stich in das Gelbe. An der Luft läuft es augenblicklich mit einer blaugrauen Suboxydhaut an und entzündet sich selbst in gröfseren Stücken nach wenigen Augenblicken, weit leichter noch als Kalium. Es ist bei — 10° C. noch weich wie Wachs, schmilzt bei 38°,5 C. und verwandelt sich noch unter der Glühhitze in einen blauen Dampf, der einen Stich in das Grünliche zeigt.

Die in den Lehrbüchern angegebenen Schmelzpunkte von Kalium und Natrium sind sehr unrichtig bestimmt. Der des Natriums ist 95°,6 C.; der des Kaliums, welches keineswegs durch einen breiigen Zustand in den flüssigen *allmälig* übergeht, ist 62°,5 C.

Das specifische Gewicht des metallischen Rubidiums beträgt nach einer Bestimmung, die nicht auf sehr grofse Genauigkeit Anspruch machen kann, 1,52. Rubidium ist bedeutend electropositiver als Kalium, wenn es mit diesem durch angesäuertes Wasser zu einer Kette verbunden wird. Auf Wasser geworfen entzündet es sich und verbrennt mit einer Flamme, die sich von der des Kaliums dem Anblick nach nicht unterscheiden läfst. Durch die stürmische Wasserstoffentwickelung wird das geschmolzene brennende Metallkügelchen auf der Wasseroberfläche umherschwimmend erhalten. Es verbrennt in Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel- und Arsenikdampf u. s. w. mit lebhafter Feuererscheinung und bringt dieselben Reductionserscheinungen hervor, wie Kalium.

Krystallochemische Notizen.

1) *Ueber den Pleomorphismus der schwefelsauren Magnesia* $MgO, SO_3 + 7\,HO$.

Das Bittersalz $MgO, SO_3 + 7\,HO$ krystallisirt bekanntlich rhombisch. Aus übersättigten Lösungen von schwefelsaurer Magnesia scheiden sich manchmal Krystalle von derselben Zusammensetzung ab, welche nach Marignac rhomboëdrische Combinationen sind. Mit derselben Zusammensetzung endlich krystallisirt auch die schwefelsaure Magnesia mit Eisenvitriol gemischt in monoklinometrischen Combinationen, und auch für das reine Salz erscheint somit monoklinometrische Krystallform als möglich.

Das wären drei wesentlich verschiedene Formen für dieselbe chemische Zusammensetzung. Wenn auch Trimorphismus — z. B. nach dem jetzt über die Zusammensetzung des Rutils, Anatas und Brookits für die Titansäure Bekannten — möglich ist, dürfte er doch nur selten vorkommen. Die schwefelsaure Magnesia $MgO, SO_3 + 7\,HO$ scheint mir kein Beispiel für Trimorphismus abzugeben; es ist vielmehr wahrscheinlich, dafs die aus übersättigten Lösungen sich abscheidenden Krystalle von der angegebenen Zusammensetzung monoklinometrisch und die dem Eisenvitriol isomorphe Modification von $MgO, SO_3 + 7\,HO$ seien.

Marignac *) beschreibt diese Krystalle wie folgt: „Das aus übersättigter Lösung sich abscheidende Salz $MgO, SO_3 + 7\,HO$ bildet hexagonale oder vielmehr dreieckig aussehende Tafeln, da drei abwechselnde Seiten sehr grofs und die drei anderen sehr klein sind. Es sind abgestumpfte Rhomboëder, an welchen die Basis P sehr stark ausgebildet ist. An den Rändern dieser Tafeln findet man das Hauptrhomboëder R und ein Rhomboëder entgegengesetzter Ordnung,

*) Annales des mines [5] XII, 50. Die zugehörige Figur (Pl. II, Fig. 10) ist Fig. 5 auf Tafel II wiedergegeben.

vermuthlich S^2, aber wenig deutlich und etwas ungewifs. Die Krystalle werden trübe und undurchsichtig, sobald man sie aus der Mutterlauge herausnimmt, welche bei Zutritt der Luft sofort zu einer Masse erstarrt. Man kann die Winkel nur annähernd messen.

	berechnet	beobachtet
P : R	118°20′	118°20′ ungefähr
P : S^2	74 55	73 bis 76°
R—R	80 40	80 „ 81.″

Die Verwechselung einer monoklinometrischen Combination mit einer vermeintlich rhomboëdrischen könnte gerade bei einem mit Eisenvitriol isomorphen Salz und bei so veränderlichen und schlecht zu messenden Krystallen Nichts Wunderbares haben. Bekanntlich hat auch Hauy die Formen des Eisenvitriols als rhomboëdrische betrachtet, während sie später von Mohs und Wollaston als monoklinometrische erkannt worden sind. In ganz entsprechender Weise lassen sich die angeblich rhomboëdrischen Krystalle von MgO, SO_3 + 7 HO als monoklinometrische Combinationen deuten. Nehmen wir an, auch die an ihnen einem Rhomboëder zugeschriebenen Flächen gehören in Wirklichkeit der monoklinometrischen Combination $\infty P . 0P$ an, betrachten wir also

die von Marignac mit R bezeichneten Flächen als ∞P u. $0P$

„ „ „ „ P „ „ „ $+P\infty$

so stimmen ihre Winkel ziemlich gut mit den am Eisenvitriol gemessenen :

$MgO, SO_3 + 7 HO$ Marignac :		$FeO, SO_3 + 7 HO$ Rammelsberg	Brooke
R : R 80 bis 81°	$\infty P : \infty P$	82°36′	82°20′
	$\infty P : 0P$	81 10	80 58
P : R 118°20′ ungef.	$+P\infty : \infty P$	118 58	
	$+P\infty : 0P$	118 40	119 15.

Die Fläche S^2, welche Marignac als etwas ungewifs angiebt, ist wohl $-P\infty$:

P : S^2 104 bis 107° *) $+P\infty : -P\infty$ 105°37′ 104°35′.

*) Marignac giebt die Neigung P : S^2 = 73 bis 76°. Da die in der Figur mit S^2 bezeichnete Fläche in der Richtung einer oberen Endkante des angenommenen Rhomboëders R liegt, mufs sie gegen die obere, mit P bezeichnete Fläche unter einem stumpfen Winkel, also 107 bis 104° geneigt sein.

Das Vorherrschen von $+ P\infty$, so dafs der Krystall dadurch einen tafelförmigen Habitus erhält, kommt auch am Eisenvitriol manchmal vor; ich habe vor längerer Zeit eine solche Form beschrieben *).

Es könnte befremden, dafs bei dem schwefelsauren Eisenoxydul $FeO, SO_3 + 7\,HO$ die aus normal gesättigten Lösungen sich bildenden monoklinometrischen Krystalle ganz beständig sind, während die damit isomorphen Krystalle der schwefelsauren Magnesia $MgO, SO_3 + 7\,HO$ sich nur aus übersättigten Lösungen bilden und keine Beständigkeit zeigen, sondern aus der Flüssigkeit genommen sofort Molecular-Umlagerung erleiden. Aber dieses Verhalten steht nicht vereinzelt da. Für das wasserhaltige Manganchlorür $MnCl + 4\,HO$ hatten Rammelsberg und Marignac eine Krystallform beobachtet, welche mit der der Krystalle von Eisenchlorür $FeCl + 4\,HO$ nicht übereinstimmt; aber Marignac selbst hat dann gefunden, dafs das Manganchlorür $MnCl + 4\,HO$ dimorph ist und aus einer durch Eindampfen in der Hitze übersättigten Lösung in sehr unbeständigen Krystallen erhalten werden kann, welche mit den Krystallen des Eisenchlorürs $FeCl + 4\,HO$ isomorph sind; auch hier ist von den beiden Formen des Manganchlorürs, der beständigeren und der weniger beständigen, die letztere die mit den gewöhnlichen Krystallen des Eisenchlorürs isomorphe.

2) *Ueber analoge atomistische Zusammensetzung bei ähnlicher Krystallform.*

Marignac's Entdeckung **) des Isomorphismus der Verbindungen, welchen bei Zugrundelegung der Aequivalentge-

*) Einleitung in die Krystallographie, 1. Auflage (1849), S. 293 (S. 307 der zweiten Auflage), und Fig. 316 des Atlas zu diesem Buch. Diese Figur ist Fig. 6 der Tafel II wiedergegeben; sie ist bei Vergleichung mit der Fig. 7 dargestellten gewöhnlicheren Eisenvitriol-Form leicht verständlich.

**) Vgl. S. 364 f. dieses Heftes der Annalen.

wichte der Elemente und der früher herrschenden Ansichten die Formeln CuFl, $TiFl_2$ und CuO, WO_3 + CuFl, WFl_3 zukommen, nach den neueren Ansichten über die Atomgewichte der Elemente aber die analogen Formeln $CuTiFl_6$ und $CuWO_2Fl_4$ — giebt ein neues wichtiges Beispiel dafür ab, dafs nicht blofs (was allerdings in den meisten Fällen von Isomorphismus stattfindet) ein einäquivalentiges Atom eines Elementes in einer Verbindung durch ein einäquivalentiges Atom eines anderen Elementes isomorph vertreten werden kann, oder ein zweiäquivalentiges Atom eines Elementes durch ein zweiäquivalentiges Atom eines anderen Elementes u. s. w. : sondern dafs auch isomorphe Vertretung eines einäquivalentigen Atoms durch ein zweiäquivalentiges Atom eines anderen Elementes möglich ist. Von früherher sind schon einige solche Fälle bekannt, wo Isomorphismus bei Verbindungen statt hat, deren Zusammensetzung keine analoge zu sein schien, so lange man die Atomgewichte der Elemente den Aequivalentgewichten derselben proportional setzte, und für welche jetzt, wo man die Begriffe Atomgewicht und Aequivalentgewicht unterscheidet, analoge atomistische Zusammensetzung anzunehmen ist. Solche isomorphe Verbindungen sind namentlich :

	Aequivalent-Formeln	Atomistische Formeln
Kupferglanz Cu_2S	o. $Cu_2Cu_2S_2$	$CuCuS$
Silberkupferglanz	Cu_2AgS_2	$CuAgS$
Ueberchlors. Kali	KO, ClO_7	$KClO_4$
Uebermangans. Kali	KO, Mn_2O_7	$KMnO_4$.

Schaffgotsch *) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs gleichgestaltete salpetersaure und kohlensaure Salze dann übereinstimmendere Formeln erhalten, wenn man 2 Aeq. der letzteren mit 1 Aeq. der ersteren vergleicht; die von ihm versuchte Vergleichung entspricht den analogen Formeln,

*) Pogg. Ann. (1839) XLVIII, 335.

welche bei Zugrundelegung der neueren Ansichten über die Atomgewichte den fraglichen Körpern zukommen :

	Aequivalent-Formeln	Atomistische Formeln
Salpeters. Kali	$KO, NO_5 = KNO_6$	$K\dot{N}\dot{O}_3$
Kohlens. Baryt	$2(BaO, CO_2) = Ba_2C_2O_6$	$Ba\dot{C}\dot{O}_3$
Salpeters. Natron	$NaO, NO_5 = NaNO_6$	$Na\dot{N}O_3$
Kohlens. Kalk (Kalkspath)	$2(CaO, CO_2) = Ca_2C_2O_6$	$Ca\dot{C}\dot{O}_3$.

In solchen Fällen, wo eine gewisse Anzahl einäquivalentiger Atome Eines Elementes und eine gleiche Anzahl zweiäquivalentiger Atome eines anderen Elementes sich isomorph vertreten, sind auch — wie bei der isomorphen Vertretung gleicher Anzahlen gleichäquivalentiger Atome verschiedener Elemente — die durch die Atomgewichte der isomorphen Verbindungen erfüllten Räume (die specifischen Volume) annähernd gleich grofs. Weniger übereinstimmend allerdings sind die specifischen Volume von Kupferglanz und Silberkupferglanz, wie sie sich aus den Bestimmungen des specifischen Gewichts für das erstere Mineral durch Mohs und für das zweite durch Stromeyer ergeben :

Atomistische Formel	Atomgewicht	Specif. Gew.	Specif. Vol.
$Cu\dot{C}uS$	158,8	5,71	27,8
$Cu\dot{A}gS$	203,4	6,26	32,5.

Gröfsere Uebereinstimmung findet, wie ich schon früher *) gezeigt habe, für die specifischen Volume der gleichgestalteten salpetersauren und kohlensauren Salze statt :

$K\dot{N}\dot{O}_3$	101,1	2,11	47,9
$Ba\dot{C}\dot{O}_3$	197,0	4,30	45,8

*) Pogg. Ann. (1841) LIII, 458. — Die oben angegebenen specifischen Gewichte der salpetersauren Salze habe ich bei neueren Bestimmungen erhalten, unter Anwendung von s. g. Benzol. Ich fand, gegen Wasser von 15° als Einheit, das spec. Gewicht des krystallisirten salpeters. Kali's = 2,105, das von Spaltungsstücken klarer Krystalle von salpeters. Natron = 2,236; früher hatte ich das spec. Gew. des ersteren Salzes = 2,06, das des letzteren = 2,20 gefunden.

Atomistische Formel	Atomgewicht	Specif. Gew.	Specif. Vol.
$NaNO_3$	85	2,24	37,9
$CaCO_3$ *)	100	2,72	36,8.

*) Kalkspath.

Ich habe jetzt auch das specifische Gewicht des überchlorsauren und des übermangansauren Kali's bestimmt *); die specifischen Volume der beiden Salze ergeben sich :

$KClO_4$	138,6	2,54	54,6
$KMnO_4$	158,1	2,71	58,3.

Bei solchen Verbindungen — z. B. bei den hier besprochenen salpetersauren und kohlensauren Salzen — sind auch die Atomwärmen (die Producte aus den specifischen Wärmen in die Atomgewichte) annähernd gleich grofs.

Wenn die Fälle, an welche im Vorstehenden erinnert wurde, dafür sprechen, dafs allerdings isomorphe Vertretung einäquivalentiger Atome Eines Elementes durch eine eben so grofse Anzahl zweiäquivalentiger Atome eines anderen Elementes statthaben kann, so scheint es doch, als ob diese Vertretung ein- und zweiäquivalentiger Elemente nach Atomgewichten sich nicht in allen Fällen wiederfinde. Nach den vorliegenden Analysen von Anorthit und ähnlichen complicirten Mineralien, in welchen man gewöhnlich isomorphe Vertretung von Alkali durch Kalk annimmt, findet, auch wenn man sich von der Annahme lossagt dafs Natrium und Calcium in solchen Verbindungen in Form von Natron und Kalk als nähere Bestandtheile enthalten seien, hier die isomorphe Vertretung dieser Metalle im Verhältnifs ihrer Aequivalentgewichte, nicht aber in dem ihrer Atomgewichte statt. *Kp.*

*) Ich fand, gegen Wasser von 12° als Einheit, für überchlorsaures Kali in zwei Versuchen 2,528 und 2,550; für übermangansaures Kali in zwei Versuchen 2,709 und 2,710.

Zwei Berichtigungen

zu Kolbe's Abhandlung: „Ueber die chemische Constitution der Mellithsäure, des Paramids u. s. w.“ *);

von *Aug. Kekulé.*

Die im Februarheft dieser Annalen veröffentlichte Abhandlung von Kolbe enthält zwei Irrthümer, die nicht mit Stillschweigen übergangen werden können.

Erster Irrthum. — Kolbe berechnet (S. 202 u. 203) aus einer von Wöhler 1841 veröffentlichten Analyse der Silberverbindung des Paramids die procentische Zusammensetzung; er sagt in einer Anmerkung: „In der Orginalabhandlung Wöhler's sind irrthümlich 51,22 pC. Kohlenstoff (statt 22,7 pC.) und 1,81 pC. Wasserstoff (statt 0,8 pC.) aus den Daten der Analyse berechnet“.

Ein solcher Irrthum von Seiten Wöhler's wäre schwer verständlich; bei einem gründlichen Studium des vorhandenen Materials würde aber Kolbe in Wöhler's Abhandlung die folgende Stelle gefunden haben **):

„0,571 dieser Verbindung gaben 0,476 Kohlensäure und 0,042 Wasser, d. h., **der an das Silberoxyd gebundene Körper** enthielt 51,22 pC. Kohlenstoff und 1,81 Wasserstoff.“

Diese Stelle ist wohl bei oberflächlicher Lectüre schon so verständlich, dafs weitere Bemerkungen nicht nöthig sind.

Zweiter Irrthum. — Kolbe hat eine wunderbare Analogie des Paramids mit dem Oxamid entdeckt. Er sagt (S. 202):

„Das Paramid ist das eigentliche Amid der Mellithsäure und steht zu dieser in gleicher Beziehung, wie das Oxamid zur Oxalsäure“:

*) Diese Annalen CXXV, 201.

**) Diese Annalen XXXVII, 273.

$2\,HO\,.\,[C_4O_4]O_2$	$2\,HO\,.\,[C_8O_4]O_2$
Oxalsäure	Mellithsäure.
$\left.\begin{matrix}(C_4O_4)''\\(C_4O_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}(C_8O_4)\\(C_8O_4)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$
Oxamid	Paramid.

Die Analogie ist auffallend, aber leider ist die Formel des Oxamids unrichtig. Es heifst dann weiter :

„Beim Erhitzen mit Wasser verwandelt sich das Paramid bekanntlich in saures mellithsaures Ammoniak, gerade so wie das Oxamid saures oxalsaures Ammoniak liefert“ :

$$\underset{\text{Oxamid}}{\left.\begin{matrix}(C_4O_4)''\\(C_4O_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2} + 8\,HO = 2\underset{\text{saures oxals. Ammoniak.}}{\left(\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\}\,.\,[C_4O_4)O_2\right)}$$

Hier verdient zwar die Consequenz der Argumentation Anerkennung, aber das Oxamid wird sich dadurch wohl schwerlich veranlafst finden, sein seitheriges Verhalten abzuändern.

Dafs bei der richtigen Formel des Oxamids die von Kolbe am Schlufs seiner Abhandlung ausgesprochene Vermuthung nicht viel Wahrscheinlichkeit hat, versteht sich wohl von selbst.

Es mag bei der Gelegenheit noch bemerkt werden, dafs die von Kolbe für die Euchronsäure vorgeschlagene Formel sich nur durch die Form von den Formeln unterscheidet, welche Weltzien und Limpricht*) für denselben Körper gebraucht haben.

Gent, den 14. Februar 1863.

*) Vgl. Weltzien, System. Zusammenstellung, S. 198. — Limpricht, Lehrb. der org. Chemie, S. 1096.

Berichtigung.

Seite 13 dieses Bandes, Zeile 20 v. o. lies „Nachdem die Chinasäure“ *statt* : „Nachdem die Hippursäure“.

Ausgegeben am 11. März 1863.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

Fig. 1.

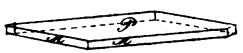


Fig. 3.

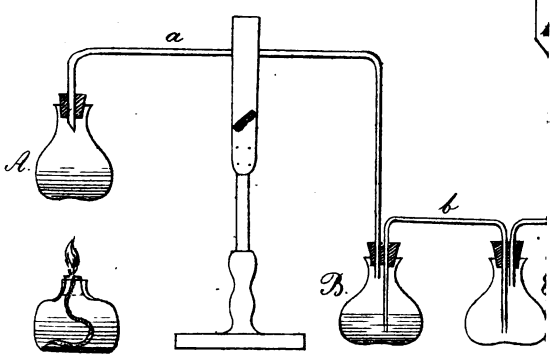
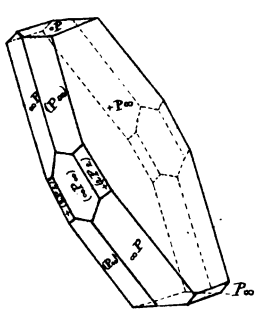


Fig. 6.



3

de

be
da

A
sc
än

K
mu
vo

di
sic
we
ge

—

Sei

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

BAND CXXVI.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1863.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND L.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1863.

Inhaltsanzeige des CXXVI. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber die chemischen und physischen Veränderungen krystallinischer Silicatgesteine durch Naturprocesse, mit besonderer Hinsicht auf die Gneuse des Sächsischen Erzgebirges; von Prof. Dr. Th. Scheerer 1

Ueber die Einwirkung der Untersalpetersäure auf Zinn- und Titanchlorid; von W. Hampe 43

Ueber krystallisirte molybdän- und wolframsaure Salze und über die gegenseitige Vertretung von Molybdänsäure und Chromsäure; von Dr. H. Schultze 49

Zur Geschichte der Fluorverbindungen und über das Fluorbenzoyl; von A. Borodine 58

Ueber die directe Bildung des Acetals aus Aldehyd und Alkohol; von Prof. A. Geuther 62

Ueber die bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ameisensaures Blei in der Hitze sich bildende Schwefelverbindung; von W. J. Hurst 67

Bereitung des Salpetrigsäure-Aethyläthers; von Sigismund Feldhaus in Horstmar 71

Ueber einige Verbindungen des Thalliums mit organischen Säuren; von F. Kuhlmann d. j. 75

Seite

Ueber die Krystallform einiger Thalliumsalze; von F. de la Provostaye 79

Neue Beobachtungen über das Thallium; von A. Lamy . . . 81

Ueber die Farbenveränderungen der Chromoxydsalzlösungen; von M. Siewert 86

Ueber die Bildung der Jodverbindungen der Alkoholradicale aus Boghead-Naphta; von C. G. Williams 103

Ueber das Verhalten des Kryoliths zu Natronlauge und beim Glühen in Wasserdampf; von Dr. L. Schuch 108

Vorläufige Notiz über die Synthese der Leucinsäure; von E. Frankland 109

Ueber Rhodanchromammonium-Verbindungen; von A. Reinecke 113

Ueber die Molecularconstitution der Phtalsäure; von L. Dusart 119

Ueber die Constitution der Mellithsäure und ihrer Derivate; von C. Weltzien 122

Constatirung eines Irrthums; von Hermann Kolbe 125

Zur Geschichte der Gährung; von C. Schmidt 126

Zweites Heft.

Beiträge zur Kenntniſs der Glyoxylsäure; von Heinrich Debus 129

Beiträge zur Kenntniſs der Tolylreihe; von Eugen Sell aus Bonn 153

Ueber Säuren mit condensirten Radicalen; von Hugo Schiff . 167

Ueber die Gewinnung des Thalliums aus dem Bleikammerschlamme der Schwefelsäurefabrik in Oker bei Goslar, und über einige Verbindungen dieses Metalles; von Prof. Rud. Böttger . . 175

Ueber das Zerfallen des Wassers in seine Bestandtheile; von H. Sainte-Claire Deville 184

Ueber Additionen von Unterchlorigsäurehydrat und von Wasserstoffsuperoxyd; von L. Carius 195

Ueber desoxydirtes Benzoïn, ein Product der Einwirkung des Wasserstoffs auf Benzoïn; von N. Zinin 218

Darstellung des salpetersauren Aethyls; nach J. Persoz . . . 224

Seite

Studien zur Geschichte der Pyrotraubensäure; von Johannes Wislicenus 225

Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf das Chlorojodoform; von A. Borodine 239

Ueber die Zersetzung der Aldehyde und Acetone durch Zinkäthyl; von R. Rieth und F. Beilstein 241

Ueber die Darstellung des Zinkäthyls; von Denselben . . . 248

Notiz über die Darstellung des Jodäthyls; von Denselben . . 250

Ueber die Hofmann'sche Reaction auf Phosphor; von Dr. H. Huppert 252

Ueber die Einwirkung des Broms auf Zimmtsäure; von E. v. Gorup-Besanez 254

Vorläufige Notiz über Nitrodracylsäure; von Dr. J. Wilbrand und Dr. F. Beilstein 255

Drittes Heft.

Ueber das Cumarin aus dem Steinklee (Melilotus officinalis); von C. Zwenger und H. Bodenbender 257

Gewinnung des Thalliums aus einem Flugstaube, der sich bei Verarbeitung von Pyriten aus Theux, in einer Schwefelsäurefabrik unweit Stolberg bei Aachen, dicht hinter den Kiesöfen in einem Kanale abgesetzt hatte; von R. Böttger 266

Ueber schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe aus der Reihe C^nH^{2n}; von Privatdocent Dr. Aug. Husemann 269

Ueber die electrochemische Zersetzung unlöslicher Substanzen; von A. C. Becquerel 298

Ueber Propylverbindungen; von Dr. Emil Erlenmeyer . . 305

Ueber das Zerfallen des Wassers in seine Bestandtheile; von H. Sainte-Claire Deville 311

Analyse des Szajbelyit's; von August Stromeyer 315

Ueber die Atomgewichte von Kobalt und Nickel; von Dr. W. J. Russell 322

Ueber Fahlerz; von Dr. Hermann Peltzer 337

Seite

Ueber ein neues Doppelsalz der unterschwefligen Säure; von Demselben 351

Zur Beurtheilung s. g. rationeller Formeln; von Hugo Schiff 357

Ueber die specifische Wärme starrer Körper, und Folgerungen bezüglich der Zusammengesetztheit s. g. chemischer Elemente; von Hermann Kopp 362

Ueber die Einwirkung des Benzils auf Natrium-Amylat; von A. Borodine 372

Ueber L. Hofmann's Verfahren zur Auffindung des Phosphors; von J. Specht 373

Käufliches reines kohlensaures Kali 375

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXVI. Bandes erstes Heft.

Ueber die chemischen und physischen Veränderungen krystallinischer Silicatgesteine durch Naturprocesse, mit besonderer Hinsicht auf die Gneuse des Sächsischen Erzgebirges;

von Prof. Dr. *Th. Scheerer.*

Seit der geologischen Urperiode, in welcher Gneuse und Granite sich bildeten — d. h. sich als feste, krystallinische Gebirgsarten constituirten —, ist eine unabsehbare Reihe von Jahrtausenden verflossen. Mit Recht kann man daher fragen: welche chemischen — und, in Folge davon, physischen — Veränderungen haben solche Gesteine während dieses langen Zeitraums ihrer Existenz erlitten?

Einige Forscher beantworten diese Frage bekanntlich in so extremer Weise, dafs jeder Conservatismus der Gesteine geläugnet, dagegen eine fortwährende chemische Zersetzung angenommen wurde, von der selbst Gneuse und Granite *nirgends* verschont blieben, so weit sie der Beobachtung zugänglich waren. Obwohl eine so umfassende Veränderung anorganischer Massen, die zu den chemisch inactivsten unseres Erdkörpers gehören, sich nicht im Entferntesten nachweisen liefs und nur als eine, der exacten Wissenschaft fernstehende,

eigenthümliche Idee betrachtet werden konnte, habe ich dennoch — in meiner Arbeit über die Gneuse *) — insoweit darauf Rücksicht genommen, als ich Thatsachen anführte, welche mit jener Behauptung im entschiedensten Widerspruche stehen. Es möge mir gestattet sein, einige dieser Thatsachen auszuheben, um andere Untersuchungen anzureihen, die zu einer exacten Beantwortung unserer Frage dienen können.

Bei aller Verschiedenheit der Ansichten über die chemischen Veränderungen krystallinischer Silicatgesteine steht so viel fest, dafs diese Veränderungen mehr oder weniger von localen Verhältnissen bedingt oder doch begünstigt, also von verschiedener Art und Intensität sein müssen. Will man daher eine nähere Einsicht in dieselben gewinnen, so mufs zuvörderst eine bestimmte Gebirgsart ins Auge gefafst und auf das Sorgfältigste ermittelt werden: welchen Verschiedenheiten der chemischen Constitution dieselbe an verschiedenen Punkten ihrer räumlichen Verbreitung unterworfen ist. Als solche Gebirgsart hatte ich zunächst den Erzgebirgischen „grauen Gneus" — unteren Plutonit — gewählt. Durch zahlreiche Analysen und Schmelzproben **) wurde es festgestellt, dafs dieses für das Erzgebirge characteristische, noch von keiner der tiefsten Gruben unterteufte Gestein eine vollkommen constante — nur innerhalb der Grenzen isomorpher Vertretung schwankende — chemische Zusammensetzung besitzt, welche durch die Formel

$$3(\dot{R})\ddot{S}i + 2\ddot{R}\ddot{S}i^3 \quad \ldots\ldots \quad (A)$$

ausgedrückt wird, entsprechend einem mechanischen Gemenge von

*) Die Gneuse des Sächsischen Erzgebirges und verwandte Gesteine, nach ihrer chemischen Constitution und geologischen Bedeutung. Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellschaft Bd. XIV, S. 14 bis 150. Als besonderer Abdruck im Commissionsverlag von J. G. Engelhardt (Bernhard Thierbach) in Freiberg.

**) a. a. O. S. 36.

10 Atomen Quarz	=	$10\,\ddot{S}i$
3 Atomen Orthoklas	=	$12\,\ddot{S}i + 3\,\ddot{R} + 3\,\dot{R}$
und 1 Atom Glimmer *)	=	$5\,\ddot{S}i + 3\,\ddot{R} + 6(\dot{R})$
in summa	=	$27\,\ddot{S}i + 6\,\ddot{R} + 9(\dot{R})$
	=	$9\,\ddot{S}i + 2\,\ddot{R} + 3(\dot{R})$
	=	$3(\dot{R})\ddot{S}i + 2\,\ddot{R}\ddot{S}i^3$ . . . . . (A)

Mit welchem Grade der Schärfe diese Formel (A) die chemische Constitution des in Rede stehenden Gneuses darstellt, geht aus der folgenden, vergleichenden Zusammenstellung hervor :

	I_a.	I_b.	I_c.
Kieselsäure . . .	65,32	65,64	65,42
Titansäure . . .	0,87	0,86	1,05
Thonerde	14,77	14,98	13,68
Eisenoxyd	3,33	2,62	4,26
Eisenoxydul . . .	3,08	3,50	2,88
Manganoxydul . .	0,14	0,18	—
Kalkerde	2,51	2,04	1,44
Magnesia	2,04	2,08	2,66
Kali	4,78	3,64	6,18
Natron	1,99	2,56	1,38
Wasser	1,01	1,18	1,05
	99,84	99,28	100,00.

I_a. und I_b. Zusammensetzung zweier grauen Gneuse von verschiedener Fundstätte — übereinstimmend mit der Zusammensetzung solcher Gneuse von anderen Fundstätten im Erzgebirge — nach meiner *Analyse*.

I_c. Durch *Berechnung* nach Formel (A) sich ergebende Zusammensetzung, unter Berücksichtigung der durch die Analysen ermittelten Zusammensetzungen des Orthoklases und

*) Die chemische Constitution dieses Glimmers entspricht der Formel $2(\dot{R})^3\ddot{S}i + 3\,\ddot{R}\ddot{S}i$.

Glimmers, welche als Gemengtheile des grauen Gneuses auftreten.

Da die Vergleichung der analytischen Resultate I_a und I_b mit dem berechneten Resultate I_c durch die schwankenden Gewichtsmengen isomorpher Bestandtheile etwas gestört wird, so folgt hier die Angabe der entsprechenden Sauerstoffverhältnisse :

		$\ddot{S}i$, $\ddot{T}i$	$\ddot{R}$	$(\dot{R})$
zufolge der Analyse I_a	=	34,26	7,90	3,87
zufolge der Analyse I_b	=	34,42	7,79	3,86
im Mittel beider Analysen	=	34,34	7,84	3,86
zufolge der Berechnung I_c	=	34,34	7,64	3,82
Differenz	=	0,00	0,20	0,04.

Die Uebereinstimmung zwischen den analytischen Resultaten und der Berechnung ist so scharf, dafs sie selbst bei einer krystallisirten, homogenen Mineralspecies nicht schärfer gefordert werden kann.

Die zu den Analysen und Schmelzproben verwendeten Gesteinsstücke wurden aber nicht allein an vielen — oft mehrere Meilen von einander entfernten — Punkten nahe der Gebirgsoberfläche, sondern zum Theil auch in beträchtlichen Tiefen unter derselben entnommen. Eben so wenig jedoch wie in ersterer, stellte sich in letzterer Beziehung hierbei ein wahrnehmbarer Unterschied heraus. Gneus, wenige Fufs unter der Erdbedeckung und dicht an der sichtbaren Grenze der Verwitterung — wie z. B. der Gneus, auf welchen sich die Analyse I_a bezieht — hatte durchaus dieselbe chemische Constitution wie Gneus aus einer Tiefe von 300 Fufs und 1700 Fufs. Die Zusammensetzung eines Gneuses dieser gröfsten Tiefe stellt uns die Analyse I_b dar. Sicherlich sind wir daher berechtigt zu behaupten :

(1) Die Formel (A) drückt die chemische Constitution des erzgebirgischen grauen Gneuses mit vollkommener

Schärfe aus, eines Gesteins also, welches über viele Quadratmeilen verbreitet und bis zu einer senkrechten Tiefe von mehr als 2000 Fufs durch den Bergbau aufgeschlossen ist.

Entspricht wohl die, innerhalb dieses gewaltigen Gneusmassivs so scharf ausgeprägte, gleichförmige chemische Zusammensetzung der Vorstellung einer von localen Verhältnissen abhängigen chemischen Veränderung? Unter letzterer kann hier natürlich nur entweder eine Auswanderung von Bestandtheilen oder eine Einwanderung derselben oder auch beides zugleich verstanden werden. Welchen dieser Vorgänge man nun auch im Auge habe: an irgend einer Stelle des Gneusmassivs mufs er begonnen, und in irgend einer Richtung mufs er sich fortgepflanzt haben. Diese Richtung aber müfste noch gegenwärtig durch die nachgelassenen Spuren einer verschiedenen Wirkungsdauer und Intensität — durch eine entsprechend verschiedenartige chemische Zusammensetzung unseres Gneusmassivs an verschiedenen Punkten — bezeichnet sein. Davon ist nicht das Mindeste zu bemerken. So weit dieses Gneusmassiv frei von sichtbarer Verwitterung und ähnlichen localen Zersetzungen ist, hat es überall eine gleiche chemische Zusammensetzung.

Aber noch von einer anderen Seite her erweist sich die Hypothese eines durchgehends veränderten Zustandes krystallinischer Silicatgesteine, und in specie des Erzgebirgischen grauen Gneuses, als eine völlig widersinnige. Worin soll denn die — solchenfalls mit ganz unbegreiflicher Gleichförmigkeit ausgebreitete — chemische Veränderung des Gneuses bestanden haben? Welchen seiner Gemengtheile namentlich hält man einer solchen Veränderlichkeit fähig? Den Quarz gewifs nicht. Den Feldspath — welcher sich nach mehrfachen Analysen als ein ganz normaler Orthoklas erwies — sicherlich eben so wenig. Folglich bleibt nur der Glimmer

als der einzige Träger dieser wunderbaren Veränderlichkeit übrig. Derselbe müfste ursprünglich ein Mineral von anderer chemischer Zusammensetzung, als er gegenwärtig besitzt, gewesen sein. Von welcher Zusammensetzung? Diefs durch eine neue Hypothese zu beantworten hat man sich bisher nicht erkühnt, kann daher auch nichts Näheres über die Art der angeblich vorgegangenen Veränderung berichten. Warum bemüht man sich denn aber in unlogischer Weise, den Glimmer als ein verändertes Mineral, als ein Zersetzungsproduct zu verdächtigen? Einzig und allein, weil derselbe chemisch gebundenes Wasser *) enthält! Dieser Wassergehalt gilt für eine hinreichende Veranlassung, Gneuse und Granite für chemisch veränderte Gesteine zu erklären und dadurch einem Schwarme der excentrischsten Hypothesen Thor und Thür im Gebäude der Geologie zu öffnen.

Es würde eine allzu umfängliche Wiederholung der, in meiner oben citirten Arbeit aufgestellten Thatsachen und daraus gezogenen Schlüsse erfordern, wenn ich hier den Beweis nochmals führen wollte, *dafs das chemisch gebundene Wasser im Glimmer* des grauen Gneuses — und aller Gneuse und Granite überhaupt — *die nämliche chemische Rolle spielt wie die fixen Basen* Mg, Fe, Mn u. s. w., und dafs es, als ein derartiger chemischer Bestandtheil, unzweifelhaft ein *ursprünglicher Bestandtheil* ist. Indem ich daher auf jene Abhandlung verweise, sind wir zu unserer zweiten Thesis befugt:

(2) Die chemische Constitution des erzgebirgischen grauen Gneuses, wie sie durch die Analysen I_a und I_b und durch die daraus abgeleitete Formel (A)

*) Der Glimmer des grauen Gneuses enthält gegen 4 pC. Wasser, wovon der etwa 1 pC. betragende Wassergehalt des Gneuses herrührt.

ausgedrückt wird, ist eine *ursprüngliche und* — mit gewissen localen Ausnahmen — *bis auf die gegenwärtige Zeit durchaus unverändert gebliebene.*

In diesen Thesen (1) und (2) besitzen wir eine Grundlage, ausgedehnt und fest genug, um darauf weiter zu bauen. Erst jetzt läfst sich an eine genauere Beantwortung der Frage denken : welche *localen* chemischen Veränderungen hat unser Gneusmassiv, seit seiner Bildung, durch spätere Einflüsse erlitten? Dasselbe ist an seiner Oberfläche von der Verwitterung benagt, in seinem Innern stellenweise durch Quellenwirkung und Gangbildung zersetzt, an manchen Orten auch durch den Contact mit eruptiven Gebirgsarten verändert worden. Diese erfahrungsmäfsigen Vorgänge genau zu verfolgen und ihre chemische Einwirkung auf den Gneus erschöpfend zu behandeln, davon kann begreiflicherweise hier nicht die Rede sein. Es handelt sich nur um Beiträge zu umfassenderen Arbeiten, welche nicht das Werk Einzelner sein können; es handelt sich darum, einige feststehende Thatsachen in ein wissenschaftliches Gebiet zu bringen, dessen Boden bisher ein höchst unsicherer war.

Da fast in allen, durch einen der genannten Naturprocesse zersetzten Gneusen mehr oder weniger das Eisenoxydul des Glimmers in Oxyd umgewandelt ist, und da überdiefs bei unserer Frage die Oxydationsstufen des Eisens nur wenig in Betracht kommen, so erscheint es zweckmäfsig, die Normalzusammensetzung des Erzgebirgischen grauen Gneuses in der Weise anzugeben, dafs darin sämmtliches Eisen als Oxyd in Rechnung gebracht wird. Legen wir hierbei die Analyse I_a zu Grunde, so ergiebt sich die Zusammensetzung eines grauen Gneuses, in welchem alles Eisenoxydul in Oxyd umgewandelt ist, wie folgt :

Kieselsäure	65,19	
Titansäure	0,87	
Thonerde	1,75	
Eisenoxyd*)	6,88	
Kalkerde	2,50	. . . (N)
Magnesia	2,04	
Kali	4,77	
Natron	1,99	
Wasser	1,01	
	100,00.	

Mit dieser *Normalzusammensetzung* (N) haben wir die Zusammensetzung der durch Naturprocesse chemisch veränderten grauen Gneuse zu vergleichen, um zu erfahren, was von ursprünglichen Bestandtheilen entführt und an neuen Bestandtheilen aufgenommen wurde. Natürlich ist diefs nur unter der Bedingung möglich: dafs wenigstens *einer* der ursprünglichen Bestandtheile des Gneuses als ein, seinem Gewichte nach unveränderter angenommen werden kann. Glücklicherweise dürfen wir diefs von der Thonerde behaupten. Wegen ihrer Unlöslichkeit in Lösungsmitteln, die hier in Betracht kommen können, besonders aber: weil in einer kieselsäurehaltigen Solution, die keine stärkeren Mineralsäuren enthält, nicht zugleich auch Thonerde gelöst sein kann — sind wir berechtigt anzunehmen, dafs sie in unveränderter Menge zurückblieb, während Kieselsäure, Alkalien, Kalkerde, Magnesia u. s. w. theilweise entführt wurden. Auch der Kaolin und ähnliche Zersetzungsproducte enthalten bekanntlich die Thonerde der Feldspäthe in ihrer ganzen ursprünglichen Quantität.

Allein noch eine kleine Schwierigkeit ist zu überwinden. Nach den angestellten Analysen des grauen Gneuses sind die

*) Nebst einer, meist nur sehr geringen Menge von Manganoxyd.

Thonerdemengen dieses Gesteins — wegen der isomorphen Vertretung durch Eisenoxyd — etwas schwankend. Bei neun Analysen ergaben sie sich zwischen 13,87 und 15,70 pC. Der mittlere Thonerdegehalt nach allen neun Analysen beträgt 14,68 pC. Diefs stimmt mit dem Thonerdegehalt in unserer Normalzusammensetzung (N) so nahe überein, dafs wir an letzterer keine Correction vorzunehmen brauchen. Nur ein mögliches Schwanken von höchstens ± 1 pC. Thonerde bleibt zu berücksichtigen.

1) *Verwitterter grauer Gneus.*

Der normale graue Gneus widersteht der Verwitterung in hohem Grade. Man sieht diefs in den zahlreichen Steinbrüchen der Umgebung Freibergs. Obgleich hier das ausgedehnte Gneusterrain, besonders auf den Höhen, blofs von einer wenige Fufs mächtigen, lockeren Erdschicht bedeckt ist, hat die Verwitterung doch nicht tiefer in das Gestein einzudringen vermocht, als die sichtbare Zerklüftung reicht; was oft kaum ein Paar Ellen, selten über 3 bis 4 Ellen beträgt. Aber selbst diese den atmosphärischen Einflüssen zugängliche Gneusschale ist hauptsächlich nur an ihrer oberen Seite bröcklich verwittert; nach unten folgen die Verwitterungsränder den Klüften und feinen Spalten, und mitten zwischen diesen trifft man häufig auf Partieen eines noch ganz unveränderten grauen Gneuses von normaler Zusammensetzung (mit 65 pC. Kieselsäure und 1 pC. Wasser).

Durch die Verwitterung nimmt der Gneus eine bräunlichgelbliche bis rostbraune Farbe an und wird mürbe bis bröcklich, theilweise leicht zerreiblich. Diese Veränderungen beruhen auf der Zersetzung seines Feldspathes und Glimmers, vorzugsweise des ersteren; denn der normale schwarze Glimmer des grauen Gneuses zeigt sich häufig blofs oberflächlich verändert, während der Feldspath in höherem Grade zersetzt ist. Nie ist es mir

gelungen, einen verwitterten grauen Gneus zu finden, welcher durch und durch zersetzt — bis auf die Quarzkörner zerreiblich — war. Die sich von den Haarspalten aus fortpflanzende Verwitterung schreitet überaus langsam vor und vermag nicht immer ins Innere einzelner Feldspath- und Glimmerpartieen einzudringen.

Die Zunahme des Wassergehaltes und die Abnahme der Festigkeit entsprechen dem Verwitterungsgrade des Gneuses. Versuche über die verschiedenen Wassergehalte — bei 100° C. getrockneter — verwitterter grauer Gneuse von verschiedenen Fundorten ergaben 2,81—3,00—3,53—3,88—3,99—4,40—4,50—4,99—5,17—5,23—5,75 pC. Wasser. Dieser letztere Wassergehalt dürfte dem Maximum nahe kommen. Denn wiewohl die am meisten verwittert erscheinenden Gneuse an den der Witterung meist ausgesetzten Stellen — in Steinbrüchen, alten Berghalden, Stadtmauern u. s. w. — aufgesucht wurden, konnte keiner mit mehr als 5,75 pC. Wassergehalt gefunden werden.

Zwei Analysen, die eine mit einem weniger, die andere mit einem stärker verwitterten Gneuse — durch meinen Assistenten Herrn Dr. Rube und Herrn Prölfs — vorgenommen, führten zu folgenden Resultaten, denen zur Vergleichung jene Normalzusammensetzung (N) vorangestellt ist.

	(N)	II.	III.
Kieselsäure	65,19	65,68	64,44
Titansäure	0,87	0,78	15,12
Thonerde	14,75	14,18	
Eisenoxyd	6,88	6,99	8,94
Manganoxydul	—	—	1,30
Kalkerde	2,50	2,00	0,80
Magnesia	2,04	1,65	1,85
Kali	4,77	3,73	2,12
Natron	1,99	2,41	1,38
Wasser	1,01	2,25	4,13
	100,00	99,67	100,08.

Da die Thonerdemengen bei allen drei Analysen nahezu gleich sind, so läfst sich die Wirkung der Verwitterung leicht überblicken. Beim weniger verwitterten Gneuse II. wurde an Basen Ṙ etwas über 1 pC. — von diesen Basen selbst also noch nicht 10 pC. — *fortgeführt* und dafür eine gleiche Menge Wasser *aufgenommen*. Der Gneus III., ausnahmsweise ein manganreicherer, zeigt dieselbe Art der Verwitterungswirkung, nur in höherem Grade. Hier wurden, aufser etwa 1 pC. Kieselsäure, an Basen Ṙ ungefähr 4 pC. — von diesen Basen selbst gegen 25 pC. — *fortgeführt* und dafür eine etwas kleinere Menge Wasser *aufgenommen*. Man darf wohl schliefsen, dafs ein vollständig verwitterter Gneus — wie er vergeblich gesucht wurde — kaum noch Basen Ṙ enthalten würde. Somit wäre denn selbst in unserem Gneuse III. die durch Verwitterung angebahnte Zersetzung nur erst zum fünften Theile beendet, in verwitterten Gneusen mit dem Maximum des Wassergehaltes, 5,75 pC., höchstens zum dritten Theile. Wahrscheinlich trifft sie beim weiteren Fortschreiten auf stärkeren chemischen Widerstand, indem sich die ersten Antheile der Basen Ṙ leichter entführen lassen als die letzten. Dennoch ist es wohl unzweifelhaft, dafs die Natur, im Verlaufe von Jahrtausenden, den Verwitterungsprocefs local zu Ende führt. Sicherlich enthält die Erdschicht über dem Gneuse solchen vollständig verwitterten Gneus, ja vielleicht besteht sie hauptsächlich daraus. Dafs man unter derselben keine Gneus*stücke* von höheren Verwitterungsgraden, als wir sie fanden, antrifft, dürfte daher rühren, dafs der stärker verwitterte Gneus seine Gestalt nicht länger zu behalten vermag, zu Brocken zerfällt und endlich zu einem grobkörnigen Pulver wird, wie man es unmittelbar oberhalb der consistenteren verwitterten Gneusschale wirklich findet. Dasselbe zu analysiren wäre eine vergebliche Mühe, denn es ist bereits mehr oder weniger mit Erdtheilen aus der Acker-,

Wiesen-, oder Waldkrume gemengt, die möglicherweise aus gröfseren Entfernungen herbeigeführt und ganz anderer Entstehung sein können. Auch weifs man ja bereits so viel, dafs es sich hierbei nur um die etwas variable Zusammensetzung mehr oder weniger *eisenschüssiger Thone* handelt.

Anzugeben, von welcher Dicke die, seit der Bildung unseres Gneuses, durch Verwitterung abgenagte Gneusschale sei? ist vielleicht nicht ganz unmöglich. Einige Thatsachen sprechen dafür, dafs diese in pulverförmigen Zustand übergegangene, theilweise sogar ganz aufgelöste Schicht, im Verhältnifs zur aufserordentlichen Mächtigkeit des noch unverwitterten Gneuses, jedenfalls nur von geringer Dicke gewesen sein kann.

Schliefslich ist in Betreff des verwitterten grauen Gneuses noch anzuführen, dafs in demselben niemals — so wenig wie im unverwitterten — eine bemerkbare Spur von Kohlensäure aufzufinden war. Diefs gilt auch von den folgenden zersetzten Gneusen, so weit bei ihrer Zusammensetzung ein Kohlensäuregehalt nicht ausdrücklich angegeben ist.

2) *Durch Contact mit Porphyr veränderter grauer Gneus.*

Das Gebiet des grauen Gneuses im Erzgebirge zeigt sich mehrfach von Porphyrgängen durchbrochen *). Der zunächst der Porphyrgrenze liegende Gneus pflegt weniger mechanisch — seiner Structur nach — als chemisch verändert zu sein, und diese Veränderungen lassen sich bis auf einige Fufse oder Ellen von der Grenze entfernt wahrnehmen. Doch mangelt es auch nicht an Fällen, in denen keine Veränderung zu bemerken ist. Die Einwirkungen des Porphyrs auf den

*) Freiherr v. Beust, geognostische Skizze der wichtigsten Porphyrgebilde zwischen Freiberg, Frauenstein, Tharandt und Nossen. Freiberg, Engelhardt, 1835.

Gneus steigern sich begreiflicherweise, wenn schmale Gneusschollen vom Porphyr umschlossen auftreten. Auf ein derartiges Vorkommen machte mich mein verehrter Freund und College Prof. v. Cotta aufmerksam. Es befindet sich in einem Porphyrsteinbruche, dicht an der Freiberg-Dresdener Chaussée, zwischen Naundorf und dem Tharandter Walde. Der Porphyr hierselbst hat den gewöhnlichen Habitus eines sogenannten Quarzporphyrs. Die rings von demselben eingeschlossene, völlig scharf begrenzte Gneusscholle ist — oder war, als ich sie vor etwa zwei Jahren besichtigte und Stücke zur näheren Untersuchung davon mitnahm — weniger als 1 Fufs dick, bei einer Flächenausdehnung von wenigen Quadratfufsen. Dieser porphyrumhüllte Gneus besitzt ein vom frischen grauen Gneuse erheblich verschiedenes Ansehen. Obgleich der Glimmer von den zersetzenden Einflüssen nicht ganz überwältigt wurde, hatte er doch meist seinen Glasglanz und seine dunkelschwarze Farbe eingebüfst und bildete matt fettglänzende, schwärzlich-braune Partieen, leicht zerreiblich zu einem schmutzig gelblichen Pulver. Der Feldspath dagegen war zu einer völlig glanzlosen, rostgelben, bröcklichen Masse umgewandelt, während der Quarz unverändert, nur stellenweise rostgelb überzogen und durchzogen erschien. Hier und da hatte sich die — an ihrer fleischrothen Farbe und gänzlichem Glimmermangel leicht kenntliche — Porphyrmasse in schmalen, zum Theil kaum liniendicken Trümern zwischen die Schieferungsflächen des Gneuses gedrängt; unter der Loupe konnten solche Trümer sogar bis fast zur Papierdicke verfolgt werden. Weder der die Gneusscholle umgebende, noch dieser in dieselbe eingedrungene Porphyr liefs die mindeste Zersetzungserscheinung blicken. Selbst das bewaffnete Auge gewahrte darin den durchscheinenden, fleischrothen Feldspath mit seinen glänzenden Blätterdurchgängen. Diefs beweist wohl hinlänglich, dafs die che-

mische Veränderung unserer Gneusscholle mit keinem blofsen Verwitterungsphänomen verwechselt werden darf : denn wie hätte sonst der Feldspath des Porphyrs der Verwitterung entgehen können? Damit soll aber durchaus nicht in Abrede gestellt werden, dafs der durch den Porphyr veränderte — wenn auch nur durchglühte — Gneus eine Beschaffenheit annahm, welche eine spätere Verwitterung sehr begünstigte. Möglicherweise haben wir es also im vorliegenden Falle mit einer Combination von Contactwirkung und Verwitterung zu thun, was um so wahrscheinlicher wird, als die Gneusscholle nur einige Fufs hoch mit Porphyr überdeckt war und als ihre Schieferungsfläche eine senkrechte Stellung hatte. Möglich, dafs eine Kluft im Porphyr zum Gneusbruchstücke niederwärts führte und diese Stellung der Schieferungsfläche eine Infiltration von oben erleichterte.

Einige Pfunde des veränderten Gneuses wurden von den stellenweise darin befindlichen Porphyrtrümern gesäubert und dann zur vollständigen Mengung zerrieben. Das bei 100° C. getrocknete Gneuspulver ergab nach Dr. Rube's Analyse folgende Zusammensetzung :

	IV$_a$.
Kieselsäure	62,75
Titansäure	0,79
Thonerde	16,46
Eisenoxyd	7,13
Kalkerde	0,90
Magnesia	1,79
Kali	4,22
Natron	1,32
Wasser	5,00
Kohlensäure	Spur
	100,36.

Indem wir diese Zusammensetzung auf den Normal-

thonerdegehalt 14,75 pC. zurückführen *), erhalten wir folgendes Resultat zur Vergleichung mit (N) :

	(N)		IV_b.	Fortgeführt (—) Aufgenommen (+)
Kieselsäure	65,19		56,48	— 8,71
Titansäure	0,87		0,71	— 0,16
Thonerde	14,75	=	14,75	0
Eisenoxyd	6,88		6,42	— 0,46
Kalkerde	2,50		0,81	— 1,69
Magnesia	2,04		1,61	— 0,43
Kali	4,77		3,80	— 0,97
Natron	1,99		1,19	— 0,80
Wasser	1,01		4,50	+ 3,49
Kohlensäure	—		Spur	+ Spur
	100,00		90,27	— 9,73
			100,00.	

Die Vergleichung zeigt, dafs nicht blofs 3,89 pC. an Basen R — auf diese Basen selbst bezogen also 34 pC. — sondern auch an Kieselsäure 8,71 pC. = 13,3 pC. der ursprünglichen Kieselsäure *fortgeführt*, dafür aber 3,49 pC. Wasser aufgenommen wurden. Die kleine Verminderung des Eisengehaltes ist jedenfalls eine unwesentliche und vielleicht nur scheinbare, indem der Eisengehalt des grauen Gneuses etwas schwankt.

Welchen Theil dieser Wirkung wir dem Contacte, und welchen Theil derselben wir der Verwitterung zuzuschreiben haben, bleibt so lange unausgemacht, als nicht ein derartiger Contactgneus analysirt worden ist, welcher mit Sicherheit frei von aller Verwitterung blieb. Bei der so häufigen und bis zu grofser Tiefe niedergehenden Zerklüftung der Porphyre

*) Es geschieht diefs durch Multiplication aller Gewichtsmengen in Analyse IV_a durch den Quotienten $\frac{14,75}{16,46} = 0,9$.

und bei den eben so häufigen Ablosungen, welche an den Contactflächen der Porphyre auftreten und gerade hier eine Communication mit den Tagwassern herstellen, dürfte es jedoch nicht leicht sein, einen solchen *nur* durch Contact veränderten Gneus zu finden.

Wie dem aber auch sein mag, es steht fest, dafs die im vorliegenden Falle beobachtete Veränderung des Gneuses jedenfalls nicht kleiner sein kann, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach gröfser sein mufs als die einzig und allein durch Porphyrcontact bewirkte; es steht ferner fest, dafs diese — combinirte — Veränderung von der Porphyrgrenze aus sich nur auf wenige Fufse oder Ellen in den Gneus verfolgen läfst, ja oft schon in noch kleineren Distanzen sehr an Intensität verliert.

3) *Durch Mineralquellenwirkung veränderter grauer Gneus.*

Zu den geognostisch interessanten Punkten, welche durch den Bau der Tharandt-Freiberger Eisenbahn der Beobachtung zugänglicher gemacht oder überhaupt erst aufgeschlossen wurden, ist auch das Vorkommen eines durch Mineralquellenwirkung zersetzten grauen Gneuses zu rechnen. Auf dem rechten Gehänge des Weifseritzthales, unweit thalaufwärts vom Tharandter Bahnhofe, zeigt sich der dortige Gneus, in der Längenausdehnung von etwa einigen Lachtern, zu einer — wenn auch theilweise noch mit unverkennbaren Spuren von Gneusstructur behafteten, doch — fast rein weifsen, glanzlosen, bröcklichen Masse zersetzt. Die verwaschenen Contouren dieser allmälig in Gneus übergehenden Masse, soweit sie sich verfolgen lassen, sprechen dafür, dafs eine vormals hier thätige Quelle diese Zersetzung bewirkt hat.

Ich entnahm einige gröfsere Stücke des zersetzten Gneuses an der Fundstätte. Bei ihrer näheren Prüfung fand ich, dafs ein sehr bedeutender Gehalt von Kohlensäure darin war, von

einem Bestandtheile also, der sowohl im verwitterten, wie in dem durch Contact veränderten Gneuse vergebens gesucht wurde. Es lag hier folglich ein ganz besonderer Fall der Zersetzung vor. Den weiteren Aufschlufs hierüber giebt uns die folgende Analyse Dr. Rube's:

	V_n.
Kieselsäure	53,40
Titansäure	0,88
Thonerde	17,81
Eisenoxyd	7,33
Kalkerde	3,38
Magnesia	2,54
Kali	3,22
Natron	1,97
Wasser	4,24
Kohlensäure	5,54
	100,31.

Die 3,38 pC. Kalkerde und 2,54 pC. Magnesia reichen sehr nahe aus, um mit den 5,54 pC. Kohlensäure neutrale Carbonate zu bilden, und zwar kommt auf 1 Atom $\dot{C}a\ddot{C}$ fast genau 1 Atom $\dot{M}g\ddot{C}$, so dafs man in der zersetzten Masse das Vorhandensein von 11,37 pC. $\dot{C}a\ddot{C} + \dot{M}g\ddot{C}$ (Dolomitsubstanz) annehmen kann.

Durch Zurückführen des Thonerdegehaltes von 17,81 pC. auf den Normalgehalt 14,75 pC. und durch gleiche Reduction der übrigen Bestandtheile erhält man:

	(N)		V_b.	Fortgeführt (—) Aufgenommen (+)
Kieselsäure	65,19		44,32	— 20,87
Titansäure	0,87		0,73	— 0,14
Thonerde	14,75	=	14,75	0
Eisenoxyd	6,88		6,08	— 0,80
Kalkerde	2,50		2,80	+ 0,30
Magnesia	2,04		2,10	+ 0,06
Kali	4,77		2,67	— 2,10
Natron	1,99		1,63	— 0,36
Wasser	1,01		3,52	+ 2,51
Kohlensäure	—		4,60	+ 4,60
	100,00		83,20	— 16,80
			100,00.	

Wir sehen zunächst, dafs die ursprünglichen Mengen der Kalkerde und Magnesia so gut wie unverändert geblieben sind, dafs beide Basen aber durch *Aufnahme* von 4,60 pC. *Kohlensäure* sich mit Kohlensäure gesättigt haben. Dagegen sind von *Kali* und *Natron* zusammen 2,46 pC. = auf die ursprüngliche Menge beider Alkalien bezogen, 36 pC. derselben — *entführt* worden. Einen verhältnifsmäfsig fast gleich starken Verlust hat die *Kieselsäure* erlitten, von welcher 20,87 pC. — 32 pC. ihrer ursprünglichen Menge — *fortgeführt* wurden. Die Aufnahme von 2,51 Wasser hängt jedenfalls, wie bei den vorigen Fällen, mit der Kaolinisation des Feldspathes und der Umwandlung des im Glimmer enthaltenen Eisenoxyduls in Oxydhydrat zusammen. Die Abnahme des Eisenoxyds um 0,80 pC. dürfte vielleicht, wie bei dem durch Contact zersetzten Gneuse, nur eine scheinbare sein.

Dafs das jetzt versiegte Quellwasser, welches diese Wirkungen hervorbrachte, zu den sogenannten Säuerlingen gehörte, ist unzweifelhaft. Ob darin aber, aufser der Kohlensäure, noch andere Substanzen gelöst waren, die chemisch mitwirkten, mufs wohl in Frage gestellt bleiben. Doch sollte man es fast daraus schliefsen, dafs die gebildeten Carbonate von Kalk und Magnesia, welche bekanntlich in kohlensäurehaltigem Wasser löslich sind, nicht fortgeführt wurden. Es müfste denn sein, dafs eine Verbindung von $\dot{C}a\ddot{C} + \dot{M}g\ddot{C}$ weit weniger löslich als jedes dieser Carbonate für sich, oder sogar fast unlöslich in solchem Wasser ist. Wirklich giebt es Thatsachen, welche hierfür sprechen, und zwar ganz in der Nähe unseres alten Quellenpunktes. Einige Tausend Schritte von demselben gegen Norden — auf der entgegengesetzten Seite von Tharandt, unweit der Ausmündung des Ebergrundes — befindet sich ein in Abbau stehendes Lager von Uebergangskalkstein, welches gegen den benachbarten Porphyr hin eine sehr interessante Breccienbildung wahr-

nehmen läfst. Letztere, sowie das ganze Vorkommen, sind bereits ausführlich beschrieben in Cotta's geognostischen Wanderungen, Bd. I, S. 10 bis 17. Ich selbst hatte zu wiederholten Malen Gelegenheit, in Begleitung meines genannten Collegen, Beobachtungen an der Fundstätte vorzunehmen. Die für unseren Fall wichtige Thatsache concentrirt sich darauf, dafs ein — ursprünglich magnesiahaltiger — Kalkstein durch frühere Quellenwirkung theilweise gelöst, dabei aber ein krystallisirtes, skelettartiges Dolomitgebilde als Rückstand gelassen wurde. Diefs erscheint mir als ein Analogon des Dolomitrückstandes bei der Gneuszersetzung durch die nämliche Quellenwirkung. Nur in dieser Beziehung führe ich eine Thatsache hier an, deren ausführlichere Besprechung in ein anderes Gebiet gehört und welche geeignet sein dürfte, einiges Licht über gewisse räthselhafte Dolomitgebilde zu verbreiten. Meine diefsjährige Reise ins Fassathal, welche ich in Begleitung meiner Collegen Prof. v. Cotta und Prof. Fritzsche auszuführen das Vergnügen hatte, trug zur Bestätigung hierauf bezüglicher Anschauungen bei.

4) *Durch Contact mit Erzgängen veränderter grauer Gneus.*

So verschieden die, fast ausschliefslich im grauen Gneuse auftretenden, Freiberger Erzgänge durch Art und Anordnung ihrer Ausfüllungsmassen erscheinen, stimmen sie doch darin mit einander überein, dafs die in ihnen vorkommenden Erze vorzugsweise aus Schwefelmetallen (Silberglanz, Bleiglanz, Blende, Schwefelkies, Kupferkies, Antimonglanz) und Schwefelarsenmetallen (Rothgiltigerz, Arsenkies u. s. w.) bestehen. Das in einigen in so reichem Mafse angetroffene gediegene Silber macht vielleicht nur eine scheinbare Ausnahme hiervon, indem es — zufolge Bischof's bekanntem schönem Experimente — das Product einer späteren Umbildung aus

Schwefelsilber sein kann. Als erzbegleitende Gangarten finden sich besonders Kalkspath, Manganspath und mannigfache andere Carbonspäthe, ferner Flufsspath, Schwerspath und Quarz. Wie aber diese Erze und Gangarten auch variiren, der als Seitengestein auftretende graue Gneus hat in der Nähe der Gänge stets ein und dieselbe Veränderung erlitten, nur etwas verschieden durch Intensität und Ausdehnung. Den höchsten Grad dieser Veränderung zeigt der sogenannte „aufgelöste Gneus". Er bildet eine bis auf einzelne Quarzkörner leicht zerreibliche Masse von talkähnlichem Ansehen, mit licht grünlich-grauer bis schwach grünlich-weifser Farbe. Eine derartige Intensität der Wirkung zeigt sich jedoch in der Regel nur in der Nachbarschaft mächtiger Gänge oder wo viele Gangtrümer in geringer Entfernung von einander den Gneus durchsetzen. Allein auch ein weniger hoher Grad der Gangwirkung reicht vollkommen hin, in auffälliger Weise sich dem Auge bemerkbar zu machen. Es geschieht diefs durch das vollkommen gebleichte Aussehen des Glimmers. Der so dunkelschwarze Glimmer des grauen Gneuses hat, wenn auch seine Blättchen der Gestalt nach noch erkennbar sind, in der Nähe der Gänge seine Farbe und seinen Glanz eingebüfst. Er ist zu einer talkähnlichen Substanz geworden, welche der gesammten zersetzten Gneusmasse eben jenen talkartigen Habitus verleiht. Eine sehr weit vorgeschrittene Kaolinisirung des Feldspathes kann vielleicht zu diesem Aussehen beitragen, indem es Kaolin mit speckstein-artigem Habitus giebt *). Bei geringeren Graden der Veränderung, welche den Feldspath zwar völlig glanzlos und amorph gemacht, aber vielleicht doch nicht vollständig kaolinisirt, den Glimmer dagegen anscheinend in weifse oder

*) In auffallendem Grade ist diefs der Fall bei dem Kaolin, welcher pseudomorph nach Prosopit vorkommt.

licht grünliche Talkblättchen umgewandelt haben, ist die Festigkeit des Gneuses, wenn auch nicht mehr die des frischen, doch immer noch eine ganz bedeutende, der Kraft der Finger vollkommen widerstehende.

Die Intensität dieser Gneusveränderung verwascht sich — wie man namentlich durch die Farbe des Glimmers so leicht beurtheilen kann — vom Gange aus allmälig durch alle Nuancen der Uebergänge in den völlig unveränderten grauen Gneus, characterisirt durch seinen dunkelschwarzen Glimmer und seine constante Zusammensetzung (mit 65 pC. Kieselsäure und 1 pC. Wasser). Höchstens bis zu einer Entfernung von 3 bis 4 Ellen, oft aber nur in einem bedeutend geringeren Abstande vom Gange, lassen sich die letzten Spuren solcher Gneuszersetzung nachweisen. Natürlich rede ich hier ausschliefslich von so tief unter der Erdoberfläche liegenden und überhaupt durch dichte Gesteinsmassen geschützten Punkten, welche eine Complication der Gangwirkung mit der *Verwitterung* unmöglich machten. Letztere würde sich auch sogleich auf das Unverkennbarste verrathen; nicht allein durch Zersetzung der im Gange auftretenden Schwefelmetalle, besonders des Schwefelkieses, sondern namentlich durch Zersetzung desjenigen Schwefelkieses, welcher überaus fein vertheilt und hier und da zu schmalen Aederchen angesammelt, *im zersetzten Gneuse selbst* vorhanden zu sein pflegt. Ein empfindlicheres Reagens als Schwefelkies dürfte es für Verwitterungsphänomene nicht leicht geben. Wir sind daher vollkommen sicher, in unserem zersetzten Gneuse einzig und allein die nachgelassenen Spuren ehemaliger Gangwirkung, ohne jede spätere Einmischung zersetzender Kräfte, vorzufinden.

Zur näheren chemischen Untersuchung wurde ein derartiger Gneus von einem tiefer liegenden Abbau der Grube Himmelfahrt gewählt (aus dem Förstenbau des Erzengel

Stehenden, etwa 1000 Fufs unter der Erdoberfläche). Gneus und Gangmasse sind hier auf das Innigste verwachsen und der in beiden vorkommende, im ersteren fein und geädert vertheilte Schwefelkies zeigt sich selbst dem bewaffneten Auge von der frischesten Beschaffenheit. Der Gneus trägt einen mittleren Grad der Veränderung an sich. Er bildet eine immer noch erheblich feste, durchaus nicht bröckliche Masse von der characteristischen Structur des grauen Gneuses, nur mit gebleichtem Glimmer und glanzlosem, durch und durch zersetztem, mit dem Messer leicht ritzbarem Feldspath, bei anscheinend unverändertem Quarze.

Um mit ähnlicher Sicherheit, wie beim frischen grauen Gneuse, die mittlere Zusammensetzung dieses veränderten Gneuses zu erfahren, wurde das zur Analyse erforderliche Material aus 10 Pfunden gepulverter und wohl gemengter Gneusmasse entnommen *). Nach Dr. Rube's und meinen Untersuchungen ergaben sich folgende Bestandtheile :

	VI_n.
Kieselsäure	61,69
Titansäure	0,73
Thonerde	21,74
Eisenoxyd	0,43
Kalkerde	1,07
Magnesia	1,15
Kali	2,69
Natron	0,30
Wasser	3,96
Flufsspath	1,20
Schwefelkies	4,26
Kupferkies	0,23
Bleiglanz	0,09
Schwefelsilber	Spur
	99,54.

*) Bei den oben erwähnten Analysen des frischen grauen Gneuses wurden meist noch gröfsere Quantitäten, bis zu 20 und 25 Pfund, angewandt.

Durch Zurckführung der Thonerdemenge von 21,74 pC. auf den Normalgehalt 14,75 pC. und gleiche Reduction der Gewichtsmengen der übrigen Bestandtheile — durch Multiplication mit $\frac{14,75}{21,74} = 0,68$ — erhält man :

	(N)		VI_b.	Fortgeführt (−) Aufgenommen (+)
Kieselsäure	65,19		41,74	− 23,45
Titansäure	0,87		0,49	− 0,38
Thonerde	14,75	=	14,75	0
Eisenoxyd	6,88		0,29	− 6,59
Kalkerde	2,50		0,72	− 1,78
Magnesia	2,04		0,78	− 1,26
Kali	4,77		1,82	− 2,95
Natron	1,99		0,20	− 1,79
Wasser	1,01		2,68	+ 1,67
Flufsspath	—		0,81	+ 0,81
Schwefelkies	—		2,88	+ 2,88
Kupferkies	—		0,16	+ 0,16
Bleiglanz	—		0,06	+ 0,06
Schwefelsilber	—		Spur	+ Spur
	100,00		67,38	− 32,62
			100,00.	

Die mächtigen — von manchen anderen der Freiberger Gänge aber sicherlich noch übertroffenen — chemischen Wirkungen, welche hiernach durch den Procefs der Erzgangbildung auf den Gneus ausgeübt worden sind, lassen sich in folgende zwei Abtheilungen bringen :

1) *Analoge Wirkungen,* wie wir sie theils als Folgen atmosphärischer Verwitterung und Porphyrcontactwirkung, theils als Folgen der Zersetzung durch ein kohlensäurehaltiges Quellwasser kennen gelernt haben. Dahin gehören :

   a) Fortführung von 7,78 pC. an Basen $\dot{R}$, was 69 pC. von der Gesammtsumme dieser Basen (11,30 pC.) im grauen Gneuse beträgt.

b) Fortführung von 23,45 pC. Kieselsäure, was 36 pC. der gesammten, ursprünglich vorhandenen Kieselsäure (inclusive des Quarzes) ausmacht.

c) Einführung von 1,67 pC. Wasser.

2) *Specifische Wirkungen*. speciell der Gangbildung zukommend.

a) Fortführung des — so gut wie — gesammten Eisengehaltes aus dem Glimmer (unter Umbildung zu Schwefelkies).

b) Einführung von 0,81 pC. Flufsspath und 3,10 pC. verschiedener Schwefelmetalle.

Der Wirkung jener kohlensäurehaltigen Quelle gegenüber mufs es ferner als Eigenthümlichkeit der Gangwirkung erscheinen, dafs dieselbe durchaus *keine Kohlensäure* in den Gneus einführte, trotz dem sich in der Gangmasse selbst Carbonspäthe befinden.

Ferner ergiebt sich, dafs die analogen Wirkungen 1) *a* und *b* intensiver auftreten als bei den anderen Arten der Zersetzungsprocesse, wogegen die Wasseraufnahme etwas geringer als bei letzteren ist. Die specifischen Wirkungen aber zeigen entschieden, dafs, wenn auch der Procefs der Erzgangbildung kaum anders als auf nassem Wege gedacht werden kann, derselbe doch unter ganz besonderen chemischen und physischen Umständen vor sich gegangen sein mufs, zu welchen uns weder Verwitterung noch Contactwirkung, noch Einwirkung gewöhnlicher Quellen hinreichende Analoga bieten. Diese Umstände zu entwickeln habe ich in meiner citirten Abhandlung versucht. Natürlich konnte diefs nicht geschehen, ohne den schwankenden Steg der Hypothese zu betreten. Zur Erreichung des uns gegenwärtig vorgesteckten Zieles bedürfen wir keines derartigen Wagstückes.

Von unserem hier eingenommenen Standpunkte aus haben wir uns hauptsächlich die Thatsache zu notiren, dafs sogar ein so intensiv wirkender und ohne Zweifel auch lange andauernder Procefs, wie die Erzgangbildung, nur bis auf wenige Ellen weit von seinem chemischen Heerde im Stande war, den Gneus chemisch zu verändern.

Nachdem wir jetzt Gneuse von vier verschiedenen, durch Naturprocesse herbeigeführten Zersetzungsarten kennen gelernt haben, mufs es von Interesse sein, die darauf bezüglichen wesentlichsten Resultate zur besseren Uebersicht und Vergleichung neben einander gestellt zu sehen. Diefs geschieht in möglichster Einfachheit und Kürze durch folgende tabellarische Anordnung, bei welcher nur die vorzugsweise einer Abnahme (—) oder Zunahme (+) unterworfenen chemischen Bestandtheile berücksichtigt wurden, die Thonerde also weggelassen blieb.

	Si	Fe	Ca, Mg	K, Na	H	C	Andere Bestandtheile
Grauer Gneus . .	65,2	6,9	4,5	6,8	1,0	—	—
verliert (—) u. nimmt auf (+) durch :							
Verwitterung . .	— 1	—	— 1	—3	+3	—	—
Contactzersetzung	— 8,7	—	— 2,1	—1,8	+3,5	Spur	—
Quellzersetzung	— 20,9	—	—	—2,5	+2,5	+ 4,6	—
Gangzersetzung	— 23,5	—6,6	— 3,1	—4,7	+1,7	—	+ 3,9

Da, wenigstens anscheinend, der Quarz bei allen diesen zersetzenden Wirkungen sich wenig oder gar nicht veränderte und daher in fast unveränderter Gewichtsmenge zurückgeblieben sein dürfte, so erhält man ein noch richtigeres Bild dieser sich blofs auf den Feldspath und Glimmer beziehenden chemischen Veränderungen, wenn man hierbei ausschliefslich von der Feldspathglimmermasse des Gneuses

ausgeht. Berücksichtigt man, dafs der graue Gneus, wie oben gezeigt wurde, aus 10 Atomen Quarz, 3 Atomen Orthoklas und 1 Atom Glimmer besteht, was einem Gewichtsverhältnisse von 25 pC. Quarz, 45 pC. Feldspath und 30 pC. Glimmer nahe kommt, so ergiebt sich, unter Zuziehung unserer Normalzusammensetzung (N), die Zusammensetzung jener Feldspathglimmermasse = 53,6 $\ddot{S}i$, 1,2 $\ddot{T}i$, 19,6 $\ddot{A}l$, 9,2 $\ddot{F}e$, 3,3 $\dot{C}a$, 2,7 $\dot{M}g$, 6,4 $\dot{K}$, 2,7 $\dot{N}a$ und 1,3 $\dot{H}$. Bezieht man die durch die verschiedenen Zersetzungen herbeigeführten Veränderungen auf eine derartige Masse, so findet man :

	$\ddot{S}i$	$\ddot{F}e$	$\dot{C}a$,$\dot{M}g$	$\dot{K}$,$\dot{N}a$	$\dot{H}$	$\ddot{C}$	Andere Bestandtheile
Die Feldspathglimmermasse des grauen Gneuses	53,6	9,2	6,0	9,0	1,3	—	—
verliert (—) und nimmt auf (+) durch :							
Verwitterung . . .	— 1,3	—	— 1,3	—4,0	+4,0	—	—
Contactzersetzung . .	— 11,6	—	— 2,8	—2,4	+4,7	Spur	—
Quellzersetzung . .	— 27,9	—	—	—3,3	+3,3	+6,1	—
Gangzersetzung . .	— 31,3	—8,8	— 4,1	—6,3	+2,2	—	+ 5,2

Sehen wir ab von der Aufnahme des Wassers, der Kohlensäure und anderer Bestandtheile, fassen aber um so mehr die *fortgeführten* Bestandtheile ins Auge und beziehen diese auf die in der Feldspathglimmermasse *ursprünglich* davon vorhandenen Mengen, so bekommen wir eine noch klarere Uebersicht der von den betreffenden Naturprocessen ausgeübten verschiedenen Wirkungsgrade, wenn es sich hierbei auch nur um annähernde Verhältnisse handeln kann.

	Von je 100 *Gewichtstheilen* der folgenden, ursprünglich in der *Feldspathglimmermasse* vorhandenen Bestandtheile :			
	Si	Fe	Ca, Mg	K, Na
wurden *fortgeführt* durch :				
1) atmosphärisches Wasser (Verwitterung)	2	—	21	44
2) Vereinigung von Porphyrcontact und Wasserwirkung	21	—	47	27
3) kohlensäurehaltiges Wasser (Quellzersetzung) . . .	52	—	—	36
4) wahrscheinlich überhitztes Wasser (Gangbildung) .	58	95	68	70

So energisch die Wirkungen, von dieser — richtigsten — Seite aufgefafst, sich darstellen, ist es gleichwohl ausgemacht, dafs wir es bei keiner derselben mit einem Maximum zu thun hatten; denn in jedem unserer vier Fälle ist ein Theil des Alkali's noch unentführt geblieben, die vollständige Kaolinisation des Feldspathes und gänzliche Zersetzung des Glimmers also noch nicht eingetreten. Allein es kam uns auch keinesweges darauf an, einen solchen Fall ausfindig zu machen. Die folgenden *Hauptresultate* unserer Beobachtungen sind hiervon ganz unabhängig.

Alle hier betrachteten, zersetzend auf den grauen Gneus wirkenden Naturprocesse stimmen darin überein, dafs sie an diesem Gesteine gewisse *gleichartige Erscheinungen* hervorrufen, welche, wenn dieselben — wie am richtigsten — ausschliefslich auf die *Feldspathglimmermasse* des Gneuses bezogen werden, sich folgendermafsen darstellen :

a) in chemischer Hinsicht

1) *Aufnahme* von *Wasser.*

2) *Fortführung* von *Kieselsäure* (2 bis 58 pC. der ursprünglich vorhandenen Menge), *Kalkerde* und *Mag-*

nesia *) (21 bis 68 pC.), *Kali* und *Natron* (27 bis 70 pC.), an allen diesen Bestandtheilen in Summa 22 bis 72 pC.

b) in physischer Hinsicht

3) *Veränderung* des *Feldspathes* in eine glanzlose, undurchsichtige, weiche, amorphe Masse.

4) *Veränderung* des *Glimmers* unter Einbufse dessen ursprünglicher schwarzer Farbe, lebhaften Glasglanzes, Durchsichtigkeit und überhaupt *aller optischen Eigenschaften.*

c) in localer Hinsicht

5) *Geringe Ausdehnung dieser chemischen und physischen Veränderungen von dem Angriffsorte der Zersetzung aus,* eine Ausdehnung, welche in Bezug auf den räumlichen Inhalt des davon nicht ergriffenen Gneuses eine *verschwindende* genannt werden kann.

Wir begannen die vorliegenden Untersuchungen, indem wir bei der Betrachtung unseres grofsen Gneusmassivs von innen nach aufsen gingen; wir beschlossen sie, indem wir von aufsen her in sein Inneres zurückkehrten. Auf beiden Wegen — *tour et retour* — haben wir nur eine äufserst schmale Zone eines an zersetzender Umbildung krankenden Gneuses überschritten, während wir auf enormen Strecken einen Gneus von urgesundester, unverändertster Constitution vorfanden, in dessen Bereiche wir weder matten Feldspäthen und trüben Glimmern, noch auf der Wanderung begriffenen, durch übermächtige Naturprocesse aus ihren uralten Stammsitzen vertriebenen Bestandtheilen begegneten.

---

*) Mit Ausnahme der Quellenwirkung, bei welcher sämmtliche Kalkerde und Magnesia in Carbonate umgewandelt wurden, die in der zersetzten Gneusmasse verblieben.

An den durch Naturprocesse, namentlich aber an den durch Erzgangbildung veränderten *grauen* Gneus möge sich hier ein Beispiel von einem durch ähnliche Wirkung veränderten *rothen* Gneus — oberen Plutonit — anschliefsen. Dasselbe wird nicht allein zur Erweiterung unserer Erfahrungen über solche zersetzenden Processe beitragen, sondern, indem es uns in ein anderes grofses Gebiet der krystallinischen Silicatgesteine einführt, unseren Schlüssen ein noch ausgedehnteres Feld eröffnen.

5) *Durch Zinnerz-Gangbildung veränderter rother Gneus.*

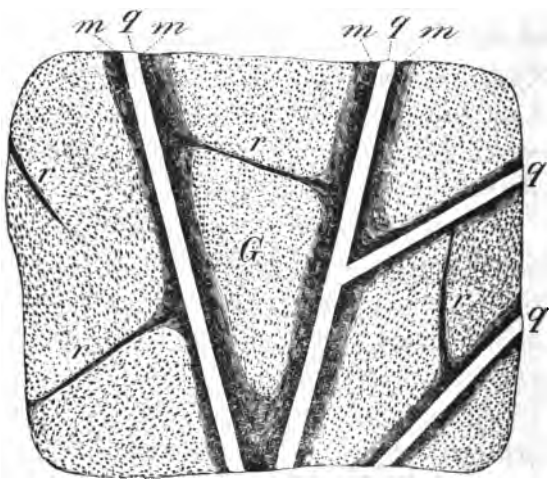
Es ist eine alte, aus bergmännischer Anschauung hervorgegangene Ansicht, dafs die von Porphyr und Granit umgebene, mit Zinnstein imprägnirte, sogenannte „Stockwerksmasse" von Altenberg ihren Zinnsteingehalt durch zahlreiche, gröfstentheils mit Quarz erfüllte Gänge und Klüfte zugeführt erhalten habe, welche netzförmig darin aufsetzen.

Vor 32 Jahren, als ich die Freiberger Bergacademie besuchte und beim verstorbenen Bergrath Kühn Geognosie hörte, schrieb ich diese schon damals herrschende Ansicht in mein Collegienheft. Auch späterhin ist sie, so viel mir bekannt, weder angegriffen, noch durch eine andere in den Hintergrund gedrängt worden. Was ich in dem Folgenden über das Altenberger Zinnsteinvorkommen mitzutheilen habe, ist eine Bestätigung derselben von chemischer Seite.

Die nähere Untersuchung des Verhaltens jener Quarzgänge zum Seitengestein wurde besonders erleichtert durch ein neuerlich beobachtetes Vorkommen derselben an der Grenze der Stockwerksmasse gegen den unveränderten — wenig oder nicht mit Zinnstein imprägnirten — Granit. Hier liefs sich ihre Einwirkung auf das Nebengestein klarer beobachten, als im Innern der fast durch und durch mit Zinnstein imprägnirten Stockwerksmasse. Prof. v. Cotta hatte

die Güte, mir einige gröfsere, von ihm selbst an der Fundstätte entnommene Probestücke zur chemischen Prüfung zuzustellen. Sie zeigten folgende Beschaffenheit.

Der feinkörnige, röthliche Altenberger Granit ist von schmalen, meist unter 1 Zoll mächtigen Fettquarzgängen durchsetzt, oder, wie der bergmännische Ausdruck lautet, „durchtrümert". Jedes dieser weifsen Quarztrümer zeigt sich von beiden Seiten durch eine schwarzgraue bis grauschwarze Masse eingesäumt, deren Mächtigkeit theils etwas gröfser, theils etwas geringer als die der dazwischen liegenden Quarztrümer ist. Zugleich bemerkt man, dafs dieselbe gegen den Quarz hin schärfere und geradlinigere Grenzen bildet, als gegen den Granit. Die folgende Skizze giebt uns ein anschauliches Bild dieser Verhältnisse.



Die Figur zeigt ein Stück des von solchen Gangtrümern durchsetzten Granites. *G*, das Punktirte, Granit mit sparsam vertheilten schwarzen Glimmerschüppchen. *q*, *q*... Quarztrümer, von der schwärzlichen Masse *m* eingesäumt. *r*, *r*, *r* Trümer, welche so schmal sind, dafs daran kein weifser Quarz, wohl

aber die schwärzliche Einfassung zu bemerken ist. Der Gesammteindruck, den diese Verhältnisse auf den Beschauer machen, ist entschieden der, dafs 1) im Granit Spalten entstanden; 2) diese Spalten, wenn sie weit genug waren, mit Quarz ausgefüllt wurden, und dafs 3) vor oder bei dieser Quarzausfüllung der *Granit*, von den Wänden der Spalten aus, *in jene schwärzliche Masse umgewandelt* wurde.

Zunächst kam es also darauf an, die chemische Zusammensetzung des Granites und dann die der schwärzlichen Masse kennen zu lernen.

Der Granit besitzt, wie bereits früher gezeigt *), die normale chemische Zusammensetzung eines *rothen Gneuses* — oberen Plutonits. Die constante Mischung dieses ebenfalls im Erzgebirge verbreiteten Gesteines wurde auf gleichem Wege nachgewiesen wie beim grauen Gneuse. Sie läfst sich eben so scharf wie die des letzteren durch eine chemische Formel ausdrücken, und zwar entsprechend einem Atomverhältnisse

$$\ddot{S}i,\ \ddot{T}i : \ddot{R} : (\dot{R}) = 6 : 1 : 1.$$

Daraus ergiebt sich, dafs der rothe Gneus zusammengesetzt ist aus :

12 Atomen Quarz	=	$12\,\ddot{S}i$
4 Atomen Orthoklas	=	$16\,\ddot{S}i + 4\,\ddot{R} + 4\,\dot{R}$
1 Atom Glimmer **)	=	$2\,\ddot{S}i + 1\,\ddot{R} + 1(\dot{R})$
in Summa	=	$30\,\ddot{S}i + 5\,\ddot{R} + 5(\dot{R})$
	=	$5[6\,\ddot{S}i + 1\,\ddot{R} + 1(\dot{R})]$
	=	5 Atomen rother Gneus.

In welchem Grade der Vollkommenheit die durch die Analyse gefundene mit der hiernach berechneten Zusammensetzung übereinstimmt, erfahren wir durch folgende Vergleichung :

*) a. a. O. S. 18.

**) Von der Formel $(\dot{R})\ddot{S}i + \ddot{R}\ddot{S}i$.

	(VII)	(N')
Kieselsäure	75,74	75,75
Titansäure	—	0,03
Thonerde	13,25	13,18
Eisenoxyd	1,24	1,04
Eisenoxydul	0,72	0,26
Manganoxydul	0,08	—
Kalkerde	0,60	0,64
Magnesia	0,39	0,43
Kali	4,86	5,30
Natron	2,12	2,87
Wasser	0,89	0,50
	99,89	100,00.

(VII) Rother Gneus von Kleinschirma bei Freiberg, nach meiner *Analyse* (übereinstimmend mit der Zusammensetzung rother Gneuse von anderen Fundstätten).

(N') Normalzusammensetzung, *berechnet* nach obigem Atomverhältnifs.

Was *in specie* den — mit Granitstructur auftretenden — rothen Gneus des Altenberger Stockwerkes betrifft, so besteht derselbe nach Dr. Rube's Analyse aus :

	(VIII)
Kieselsäure	74,68
Titansäure	0,71
Thonerde	12,73
Eisenoxydul *)	3,00
Manganoxydul	Spur
Kalkerde	0,09
Magnesia	0,35
Kali	4,64
Natron	1,54
Wasser	1,17
Kupferoxyd **)	0,50
Zinnoxyd	0,09
	99,50

*) Der gesammte Eisengehalt — Oxyd und Oxydul — wurde nur als Oxydul bestimmt.

**) Wahrscheinlich von etwas eingewachsenem Kupferkies herrührend. Solchenfalls 0,60 Kupferkies entsprechend

in grofser Uebereinstimmung mit unserer Normalzusammensetzung (N'). Die analysirten Stücke wurden so dicht als möglich neben der schwärzlichen Masse des veränderten Granits entnommen.

Wir kennen hierdurch also die chemische Zusammensetzung des unveränderten, *ursprünglichen Stockwerksgranites* sehr genau. Die des *veränderten* erfahren wir durch eine andere Analyse Dr. Rube's; derselben ist die des zinnsteinhaltigen, mitten in der Stockwerksmasse selbst vorkommenden Gesteins — Zwitters — an die Seite gestellt, damit man sich durch Vergleichung von der Identität beider Massen überzeugen kann.

	(IX)	(X)
Kieselsäure	71,84	71,57
Titansäure	0,90	0,52
Thonerde	14,40	12,40
Eisenoxydul	7,00	7,22
Kalkerde	0,63	1,55
Magnesia	0,79	0,05
Kali	2,30	2,80
Natron	0,67	1,60
Wasser	1,11	1,30
Kupferoxyd	Spur	0,27
Zinnoxyd	0,65	0,69
	100,29	99,97.

(IX) Zinnsteinhaltige Masse aus dem Innern des Stockwerkes, sogenannter „Zwitter". Sie bildet, von zahlreichen Quarzgängen und Quarztrümern durchsetzt, die als „Stockwerk" bezeichnete Gesteinsmasse, deren Ausdehnung in Länge und Breite etwa 200 Lachter beträgt und deren Tiefe noch unermittelt ist. Der Abbau dieses zinnsteinhaltigen Gesteins hat bis zu einer Tiefe von noch nicht 1000 Fufs stattgefunden.

(X) Zinnsteinhaltige Masse *m*, welche die Quarztrümer im rothen Granite *G* (siehe die Figur S. 30) einfafst. Sie hat durchaus dasselbe Ansehen wie der Zwitter aus dem Innern des Stockwerkes.

Beide Massen (IX) und (X) ergeben sich, mit bewaffnetem Auge untersucht, als ein Gemenge von *Quarz* und schwarzem *Glimmer*, durchaus *frei von Feldspath*. Da der Granit *G*, wie alle rothen Gneuse, sehr arm an Glimmer, der Zwitter und die Masse *m* aber sehr reich daran ist, so läfst sich mit grofser Wahrscheinlichkeit schliefsen: dafs der *Zwitter* und die damit identische *Masse m* aus dem rothen Granit *durch Zerstörung von Feldspath und* gleichzeitige *Bildung von Glimmer entstanden* sind. Dem chemischen Vorgange hierbei können wir auf die Spur kommen, wenn wir die Zusammensetzung des Granites (VIII) mit der der Masse *m* (X) vergleichen. Da beide Gesteine fast ganz gleiche Thonerdemengen enthalten, so ergiebt sich sehr einfach, durch welche Fortführungen und welche Aufnahmen von Stoffen der Granit in Zwitter umgewandelt worden ist.

	Granit *G*	Zwittermasse *m*	Fortgeführt (—) Aufgenommen (+)
Kieselsäure	74,68	71,57	— 3,11
Titansäure	0,71	0,52	— 0,19
Thonerde	12,73	12,40	0
Eisenoxydul	3,00	7,22	+ 4,22
Kalkerde	0,09	1,55	+ 1,46
Magnesia	0,35	0,05	— 0,30
Kali	4,64	2,80	— 1,84
Natron	1,54	1,60	+ 0,06
Wasser	1,17	1,30	+ 0,13
Kupferoxyd	0,50	0,27	— 0,23
Zinnoxyd	0,09	0,69	+ 0,60
	99,50	99,97.	

Die wesentlichsten chemischen Veränderungen bei der Umbildung des Granites in Zwitter bestehen hiernach in

Fortführung von :	*Aufnahme* von :
3,30 pC. Kieselsäure *)	4,22 pC. Eisenoxydul
1,84 „ Kali	1,46 „ Kalkerde
0,30 „ Magnesia.	0,60 „ Zinnoxyd
	0,13 „ Wasser.

Solche Veränderungen kann man sich dadurch hervorgebracht denken, dafs Chlor- (und vielleicht zum Theil auch Fluor-) Verbindungen des Eisens, Calciums und Zinnes in die Spalten des Granites eindrangen und zersetzend auf dessen Feldspath — nicht aber auf den Glimmer — einwirkten. Es bildeten sich dabei Eisenoxydoxydul, Kalkerde und Zinnoxyd, welche ersteren beiden mit der *sämmtlichen Thonerde*, dem gröfsten Theile der Kieselsäure und einem Theile der Basen Ṙ *des Feldspathes*, nebst Wasser, zu einer neuen *Glimmerbildung* zusammentraten, während das Zinnoxyd als Zinnstein krystallisirte. Die aus jenen Chlorverbindungen und dem mitwirkenden Wasser hierbei entstandene Chlorwasserstoffsäure unterstützte die Ausscheidung jener nicht zur Glimmerbildung verbrauchten Kieselsäure und führte die 1,80 pC. Kali und 0,30 pC. Magnesia als auflösliche Chlorverbindungen fort. Die ausgeschiedene, nicht zur Glimmerbildung verbrauchte Kieselsäure ist es wahrscheinlich theilweise, welche wir gegenwärtig als weifsen Fettquarz in den von der Zwittermasse eingesäumten Trümern vorfinden.

Ist diese Erklärungsart richtig, hat sich sämmtlicher Feldspath (Orthoklas) des Granits unter Beibehaltung seines ganzen Thonerdegehaltes in Glimmer umgewandelt : so müssen wir, wenn durch dem entsprechende Rechnung der gesammte Feldspath des rothen Gneuses durch Glimmer ersetzt wird, die Zusammensetzung des Zwitters erhalten.

Zu solcher Berechnung wird aber zunächst eine genaue

*) Nebst Titansäure.

Kenntnifs der Zusammensetzung des neu gebildeten Glimmers erfordert. Es liegt wohl am nächsten, diese so anzunehmen, wie sie für den Glimmer des rothen Gneuses characteristisch gefunden wurde, nur bedeutend eisenreicher. Denn der Glimmer der meisten rothen Gneuse ist, wie schon seine lichte Farbe und aufserdem die Analysen zeigen, sehr eisenarm. Der Glimmer des Altenberger Granits macht davon eine Ausnahme; sowohl dieser als der im Zwitter enthaltene sind schwarz. Angenommen also, unser Glimmer, sowohl der alte wie der neugebildete, habe folgende Zusammensetzung:

	(*a*)	(*b*)	(*c*)
Kieselsäure	50,90	51,07*)	51,80
Thonerde	23,55	26,29	25,78
Eisenoxyd	7,67	3,28	5,02
Eisenoxydul	6,37	3,60	2,66
Kalkerde	2,01	0,15	0,28
Magnesia	—	0,89	2,12
Kali	3,60	10,56	6,66
Natron	1,20	—	1,22
Wasser	4,70	4,40	4,79
	100,00	100,24	100,33.

(*a*) Angenommene Zusammensetzung.

(*b*) Gefundene Zusammensetzung des Glimmers aus dem rothen Gneuse von Gahlenz, nach meiner Analyse.

(*c*) Gefundene Zusammensetzung des Glimmers aus dem rothen Gneuse von Neuhohelinde, nach Dr. Rube's Analyse.

Alle drei Zusammensetzungen führen genau zur gemeinschaftlichen Formel:

$$(\dot{R})\ddot{S}i + \ddot{R}\ddot{S}i,$$

in welcher das Glied $(\dot{R})$ aufser den fixen Basen $\dot{R}$ auch die 4,40 bis 4,79 pC. als Base fungirendes Wasser enthält.

*) inclus. 0,30 Titansäure.

Wir sind also wenigstens in stöchiometrischer Hinsicht berechtigt, bei unserer Berechnung die Zusammensetzung (*a*) zu Grunde zu legen. Da der im rothen Gneuse auftretende Orthoklas, zufolge der Analysen, nahe gegen 18 pC. Thonerde enthält, während sich in unserem Glimmer (*a*) nahe gegen 24 pC. davon vorfinden, so sind 4 Gewichtstheile Orthoklas (mit 0,72 Thonerde) gerade ausreichend, um 3 Gewichtstheile Glimmer (*a*) (ebenfalls mit 0,72 Thonerde) zu bilden.

Der *rothe Gneus* besteht — zufolge seiner oben nachgewiesenen Zusammensetzung = 12 Atomen Quarz + 4 Atomen Orthoklas + 1 Atom Glimmer — annähernd aus :

30	Gewichtstheilen	Quarz
60	„	Feldspath
10	„	Glimmer
100.		

Seine 60 Gewichtstheile Feldspath reichen also, in Bezug auf ihren Thonerdegehalt, gerade hin, um 45 Gewichtstheile Glimmer (*a*) zu bilden. Es bestehen

	60 Gewichtstheile Feldspath aus :	45 Gewichtstheile Glimmer aus :
Kieselsäure	39,60	22,91
Thonerde	10,80	10,60
Eisenoxyd	0,30	3,45
Eisenoxydul	—	2,87
Kalkerde	0,48	0,90
Magnesia	0,12	—
Kali	7,80	1,62
Natron	0,90	0,54
Wasser	—	2,11
	60,00	45,00.

Vergleichen wir die Kieselsäuremengen, so finden wir, dafs sich bei der Bildung von 45 Glimmer aus 60 Feldspath von letzterem 39,60 — 22,91 = 16,69 Gewichtstheile Kiesel-

säure ausscheiden, welche, wenn sie nicht weiter fortgeführt werden, theilweise zur Ausfüllung des Raumes dienen, den 45 Gewichtstheile Glimmer weniger einnehmen, als 60 Gewichtstheile Feldspath.

Der *umgewandelte rothe Gneus* mufs mithin bestehen aus annähernd :

30	Gewichtstheilen	ursprünglichem Quarz
15	„	ausgeschiedenem Quarz
45	„	neu gebildetem Glimmer (*a*)
10	„	ursprünglichem Glimmer (*a*)
100		

also einfach aus :

45	Gewichtstheilen	Quarz
55	„	Glimmer (*a*)
100.		

In der folgenden Zusammenstellung ist nun

(*A*) die berechnete Zusammensetzung eines derartigen Gemenges aus 45 Gewichtstheilen Glimmer (*a*), in welches zugleich — um es der Zwittermasse (*m*) ganz analog zu machen — 0,60 pC. Kupferkies und 0,69 pC. Zinnstein aufgenommen wurden,

(*B*) die Zusammensetzung der Zwittermasse (*m*) nach Analyse (X) mit Correction des Eisengehaltes wegen des Kupferkieses,

(*C*) die Zusammensetzung des Zwitters aus dem Innern des Stockwerks nach Analyse (IX).

	(*A*)	(*B*)	(*C*)
Kieselsäure Titansäure	72,38	72,09	72,74
Thonerde	13,08	12,40	14,40
Eisenoxydul	6,54	7,04	7,00
Kalkerde	1,09	1,55	0,63
Magnesia	0,18	0,05	0,79
Kali	2,18	2,80	2,30
Natron	0,82	1,60	0,67
Wasser	2,44	1,30	1,11
Kupferkies	0,60	0,60	Spur
Zinnstein	0,69	0,69	0,65
	100,00	100,12	100,29.

Die grofse Uebereinstimmung des berechneten Resultates (*A*) mit den analytischen Resultaten (*B*) und (*C*) rechtfertigt unsere Annahme der Umwandlung des Feldspathes in Glimmer und des ganzen dabei stattgefundenen chemischen Herganges auf das Vollkommenste.

Eine solche Umwandlung steht aber auch keinesweges als vereinzeltes Factum da. Haidinger, Blum und G. Rose haben bereits Pseudomorphosen *) von Glimmer nach Feldspath beschrieben. Die von Haidinger beschriebene Pseudomorphose dieser Art hat für uns ein besonderes Interesse, weil sie Feldspathkrystalle aus den Zinnsteingruben von St. Agnes in Cornwall betrifft, woselbst auch die bekannten, in Zinnstein umgewandelten Feldspathkrystalle vorkommen. Ein in Glimmermasse umgewandelter Feldspathkrystall von daher befindet sich in meiner Sammlung. Die Pseudomorphosen von Glimmer nach Feldspath aus der Gegend zwischen Hirschberg und Lomnitz im Riesengebirge, welche G. Rose beschrieb, kenne ich durch Autopsie; sie sind zum Theil von sehr instructiver, einer wirklichen pseudomorphen Bildung ganz entsprechender Beschaffenheit. Nur dadurch, dafs in allen diesen Fällen jene bei der Glimmerbildung ausgeschiedene Kieselsäure vollständig fortgeführt zu sein scheint, unterscheidet sich unser Fall — bei welchem sie die entstandenen Leerräume ausfüllt — von den übrigen. Möglich, dafs diefs von verschiedener chemischer Einwirkung, möglich auch, dafs es von einer im Altenberger Stockwerk besonders vor sich gegangenen Quarzinfiltration herrührt. Die weitere Verfolgung dieses Processes liegt aufserhalb der Grenzen unseres bereits nachgewiesenen Hauptresultates: der

*) Blum's Pseudomorphosen des Mineralreichs, Nachtrag I und II.

Umwandlung des Feldspathes in Glimmer, in Folge der *Zinnerzgang-Bildung.*

Beachten wir es dabei wohl : auch dieser so energisch wirkende Procefs, dessen Wirkungsausdehnung innerhalb des rothen Gneuses durch ein Netzwerk unzähliger Spalten und Klüfte begünstigt wurde, hat einen mächtigen Widerstand in der *physischen Undurchdringlichkeit* dieses Gesteins überall da gefunden, wo dessen Masse noch cohärent war; sein *chemisches Eindringen* in dieses cohärente Gestein — worauf es uns hier allein ankommt — ist auf verhältnifsmäfsig sehr *enge Grenzen* beschränkt geblieben. Dadurch bietet uns die Zinnerzgang-Bildung im rothen Gneuse ein vollkommenes Analogon zur Verwitterung, Quellen-, Porphyrcontact- und Gangbildungszersetzung des grauen Gneuses. Aus allem über diese Naturprocesse von uns Beobachtetem folgt in unwiderleglicher Weise :

> Kein denkbarer, auf krystallinische Silicatgesteine — und *in specie* auf grauen und rothen Gneus — zersetzend wirkender Naturprocefs, welcher Analogie mit bekannten Processen dieser Art besitzt, vermochte die grofsen Massive dieser Gesteine so *vollständig* und *gleichmäfsig* mit Wasser zu imprägniren, dafs es hierdurch dem Glimmer des grauen und rothen Gneuses möglich geworden wäre, überall 4 bis 4,5 pC. Wasser als chemischen Bestandtheil in sich aufzunehmen.

Aber selbst wenn man sich nicht scheuen wollte, einen solchen Naturprocefs zu postuliren, so wäre man genöthigt, ihn mit noch anderen nicht weniger erfahrungswidrigen Eigenschaften zu begaben : er müfste — ganz im Gegensatze zu unseren Forschungsresultaten — einzig und allein auf den Glimmer gewirkt, den Feldspath aber verschont haben; er müfste ferner, trotz seiner mächtig zersetzenden Kraft, so subtil mit dem Glimmer umgegangen sein, dafs — wiewohl

er jeden Krystall desselben zu einer *Pseudomorphose* machte — alle diese pseudomorphen Glimmerkrystalle durchaus die optischen Eigenschaften von *Krystallindividuen* behielten! Wie sich auch hier die stärkste Hypothese anstrengen und die schlaueste winden mag: das Gebiet unserer *Gneuse* — und aller ähnlichen *krystallinischen Silicatgesteine* — bleibt von den zersetzenden Naturprocessen fast so gut wie *unangetastet. Der bei weitem gröfste Theil dieser Gebirgsarten befindet sich, trotz der Jahrtausende seiner Existenz, gegenwärtig noch in demselben chemischen und physischen Zustande wie bei seiner ursprünglichen Bildung. Keiner seiner Gemengtheile hat sich verändert, und stets hat der Glimmer seinen gegenwärtigen Wassergehalt besessen.*

In der That könnte man es auch der sonst so vorbedachten Natur kaum verzeihen, wenn sie Gesteinen, welche gewissermafsen als Fundament des irdischen Schöpfungsgebäudes dienen, keinen höheren Grad der Dauer ertheilt hätte, als die kategorische Hypothese ihn anzunehmen für gut fand. Träte letztere an die Stelle der Natur — gäbe es eine solche Durchdringlichkeit der Gesteine, wie sie von einigen Forschern postulirt wurde — wir hätten längst keine Granitberge mehr, sondern höchstens noch Kaolinhaufen.

Schliefslich mögen hier einige Bemerkungen Platz finden, welche sich an die im Vorhergehenden betrachteten Gangbildungen im grauen und im rothen Gneuse knüpfen.

Sowohl bei den Freiberger Silbererzgängen *), als bei den zinnsteinführenden Gängen des Altenberger Stockwerkes, hat es sich herausgestellt: dafs die Erzablagerungen in den-

*) Ich verweise hierbei zugleich auf meine citirte Abhandlung, Seite 62 bis 78.

selben zufolge chemischer Einwirkungen des Nebengesteins auf die sich in den Gangspalten bewegenden Stoffe stattfanden. Die Substanz der Gangwände diente zum Theil als Präcipitationsmittel für die Erze. Auch in practischer Beziehung erscheint diefs nicht unwichtig, in so fern aus diesem Umstande auf ein sehr tiefes Niedergehen des Erzgehaltes betreffender Gänge geschlossen werden kann; bei den Freiberger Gängen wenigstens so tief als der graue Gneus anhält, bei den Altenberger Gängen vielleicht noch bis weit unterhalb des rothen Gneuses Erzgänge anderer Art und anderer Gegenden, wie z. B. viele kupfererzführende Gänge Skandinaviens, sind offenbar auf anderem Wege gebildet worden. Wir vermissen bei ihnen die zersetzende Einwirkung auf das Nebengestein. Aber gerade diese Gänge sind bekanntlich die trügerischsten hinsichtlich eines tieferen Niedergehens der Erze. Vielleicht haben sich letztere darin zum Theil blofs durch den geringeren Druck und die niedrigere Temperatur, welche in der oberen Zone der Gangspalten — im Vergleich zu den tieferen Zonen derselben — herrschten, *vorzugsweise am Ausgehenden der Gänge* abgelagert. Doch auch noch andere Umstände sind dabei als mitwirkend denkbar.

Wenn wir aber einerseits eine gewisse Sicherheit für die sich auf gröfsere Teufen erstreckende Bauwürdigkeit der den Sächsischen Bergmann am meisten interessirenden Gänge erhalten, so darf hierbei selbstverständlich nicht vergessen werden, dafs, namentlich bei den Freiberger Gängen, die *Erzvertheilung* innerhalb des Gangraumes — wenn auch manche werthvolle bergmännische Erfahrungen uns hierbei zu Hülfe kommen — gröfstentheils mit einem unbekannten Coëfficienten behaftet bleibt, dessen Gleichung die Wissenschaft schwerlich jemals finden wird. Ist es doch bekannt, dafs selbst bei dem so einfachen Procefs des Auskrystalli-

sirens einer Salzlösung, die sich abscheidenden Krystalle, in Bezug auf den Ort ihres Absatzes, mitunter ganz besondere Launen zu haben scheinen! Gewöhnlich gilt dabei die Regel: wo einmal etwas ist, kommt noch mehr hinzu. Und so verhält es sich auch mit unseren Gängen; Erzanhäufung an einem Orte, fast absolute Armuth an einem anderen. Wir sind bei der Erzausscheidung nicht zugegen gewesen, konnten also nicht einmal den Versuch machen, sie zu dirigiren; wir kommen *post festum* zu einer vollendeten Thatsache, die zwar von Naturgesetzen beherrscht, aber in einer schwerlich je entwirrbaren, complicirten Weise beherrscht wurde. Auch wenn wir sie nicht als Zufall bezeichnen wollen, dürfte ihre Wirkung in der Praxis oftmals einem solchen gleichkommen. Nur ein grofsartiger, geregelter Betrieb von Grubengebäuden, die grofse Gangcomplexe umfassen — wie es z. B. bei der Freiberger Grube Himmelfahrt der Fall — vermag dauernd und in hinreichendem Mafse die unausbleiblichen Schwierigkeiten zu überwinden, welche auch auf den bauwürdigsten Gängen durch die unregelmäfsige Vertheilung des Erzes hervorgerufen werden.

Ueber die Einwirkung der Untersalpetersäure auf Zinn- und Titanchlorid;

von *W. Hampe.*

Kuhlmann*) giebt an, dafs sich wasserfreies Zinnchlorid mit trockenem Stickstoffoxydgase zu einem krystalli-

*) Gmelin, III, 87.

nischen Körper vereinige, der sich in Berührung mit Wasser zersetze. In der Absicht, diese Verbindung darzustellen, bemerkte ich beim Ueberleiten jenes Gases über Zweifach-Chlorzinn, dafs nur im ersten Augenblicke eine Einwirkung stattfand, die sich durch das Entstehen eines gelben krystallinischen Körpers zu erkennen gab. Sobald aber alle Luft aus dem Apparate verdrängt war, hörte auch jede fernere Bildung dieser Substanz auf, und selbst nach vierstündigem ununterbrochenem Ueberleiten war das Zinnchlorid nicht im Mindesten weiter verändert worden.

Liefs ich aber zugleich mit dem Stickstoffoxydgase einige Luftblasen durch den Apparat gehen, so entstand auch sofort wieder jener gelbe Körper. Hieraus vermuthete ich, dafs nicht das Stickstoffoxydgas, sondern nur die Untersalpeter-, resp. salpetrige Säure auf das Zinnchlorid reagire, wefshalb ich den Versuch folgendermafsen modificirte.

In den Bauch einer kleinen wohl getrockneten Retorte wurde das Zinnchlorid gegossen und nun auf dieses durch eine, mittels eines durchbohrten Korkes in dem Tubulus derselben befestigte, beinahe bis auf den Spiegel der Flüssigkeit reichende Glasröhre dampfförmige Untersalpetersäure geleitet. Ich entwickelte dieselbe aus schmelzendem salpetersaurem Bleioxyd, um einen gleichmäfsigeren Gasstrom zu erzielen, als man ihn bei Anwendung eines Gemenges von Stärke und Salpetersäure zu erhalten vermag.

Der Erfolg des so umgeänderten Versuches entsprach der Erwartung vollkommen. Die Einwirkung der Untersalpetersäure war so heftig, dafs unter starker Erhitzung alles Zinnchlorid binnen wenigen Minuten in einen festen gelben Körper übergegangen war. Um jedoch ganz sicher zu sein, dafs auch nichts sich der Reaction entzogen hatte, ward der Gasstrom noch längere Zeit im Gange erhalten und schliefslich vor dem Unterbrechen desselben der Bauch der Retorte

so weit erwärmt, bis ein Theil der Verbindung in den Hals sublimirt war. Dieses hatte hauptsächlich den Zweck, den Körper nachher leichter aus der Retorte heraus bekommen zu können, was immer mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, da er sich fest an die Glaswände ansetzt.

Das auf diese Weise erhaltene Product besteht aus einem Gemenge zweier ganz verschiedener Körper, die man durch Sublimation trennen kann. Diese Operation nimmt man, zur Verhütung der durch die Feuchtigkeit der Luft rasch eintretenden Zersetzung der Substanz, am besten in folgender Weise vor.

Nachdem der Gasstrom unterbrochen und man den Hals wie auch den Tubulus der Retorte wohl verkorkt hat, sucht man durch Schütteln und Klopfen den Körper von den Glaswänden zu lösen, oder zerschlägt, falls diefs nicht gelingen sollte, die Retorte und schüttet den Inhalt einstweilen in ein gut schliefsendes, wohl getrocknetes Stöpselglas. Jetzt bringt man in eine ungefähr 2′ lange, unten zugeschmolzene und vollständig von Feuchtigkeit freie Glasröhre so viel der Substanz, dafs dieselbe ungefähr $1^1/_2$ bis 2″ hoch damit angefüllt ist, entfernt mit Hülfe eines Papierpfropfens alle etwa oben in der Röhre hängen gebliebenen Theilchen und erwärmt darauf das untere Ende allmälig und nicht zu stark über der Gaslampe.

Es setzt sich jetzt in dem mittleren Theile der Röhre eine gelbe, stark krystallinische Rinde an, während auf dem Boden eine weifse Masse zurückbleibt.

Sobald nichts mehr sublimirt, schmilzt man die Röhre etwa 3″ über ihrem unteren Ende, da, wo sich noch keine Krystalle angesetzt haben, ab und hierauf ebenso am oberen. In gleicher Weise sublimirt man alle übrige Substanz.

Bei der Untersuchung zeigte es sich, dafs das in dem

unteren abgeschmolzenen Stücke der Röhre befindliche weifse Pulver reines Zinnoxyd war.

Die krystallinische Substanz raucht an der Luft nicht, zersetzt sich aber rasch durch die Feuchtigkeit derselben. In Wasser löst sie sich unter heftiger Entwickelung von Stickstoffoxydgas.

Zur Analyse wurde eine nach der früher angegebenen Methode gefüllte Röhre genau gewogen, darauf dicht unter der Krystallkruste mit Sprengkohle beinahe gänzlich abgesprengt und dann unter Wasser auseinander gebrochen. Der fest an den Glaswänden haftende Körper löste sich so ganz allmälig in dem bis auf eine gewisse Höhe steigenden Wasser auf, und die letzten von demselben nicht erreichten Theile hatten sich nach einigen Tagen durch die angezogene Feuchtigkeit doch beinahe gänzlich zersetzt. Die beiden sorgfältig abgespülten Stücke der Röhre wurden nach vollkommenem Trocknen zurückgewogen.

Das Zinn ward jetzt durch Schwefelwasserstoff gefällt, letzterer bei gelinder Wärme abgedunstet, das Zweifach-Schwefelzinn abfiltrirt und im Filtrate das Chlor nach Zusatz von etwas Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Das Schwefelzinn ward durch Rösten in Oxyd verwandelt.

4,608 Grm. gaben 1,999 Grm. SnO_2 = 1,5668 Grm. Sn = 34,00 pC. Sn und 10,025 Grm. AgCl = 2,4852 Grm. Cl = 53,93 pC. Cl.

2,5612 Grm. gaben 1,093 Grm. SnO_2 = 0,8567 Grm. Sn = 33,45 pC. Sn und 5,665 Grm. AgCl = 1,4005 Grm. Cl = 54,68 pC. Cl.

5,243 Grm. gaben 2,2612 Grm. SnO_2 = 1,7722 Grm. Sn = 33,8 pC. Sn; ferner 11,512 Grm. AgCl = 2,846 Grm. Cl = 54,28 pC. Cl.

3,6874 Grm. gaben 1,561 Grm. SnO_2 = 1,2234 Grm. Sn = 33,19 pC. Sn; ferner 8,141 Grm. AgCl = 2,0127 Grm. Cl = 54,58 pC. Cl.

Formel : $3\,SnCl_2 + 2\,NO_2Cl$.

	Berechnet		Gefunden
3 Sn	174,00	33,61	33,61
8 Cl	283,68	54,80	54,34
$2\,NO_2$	60,00	11,59	—
	517,68	100,00.	

Die Entstehungsweise dieses Körpers unter den angegebenen Verhältnissen findet durch diese Formel eine sehr einfache Erklärung, wie man aus folgender Gleichung sieht :

$$4\,SnCl_2 + 2\,NO_2 = (3\,SnCl_2 + 2\,NO_2Cl) + SnO_2.$$

Zugleich geht daraus auch hervor, weshalb bei Anwendung von Stickstoffoxydgas diese Verbindung nicht entstehen kann.

Der Vorgang selbst bietet durchaus nichts Fremdartiges dar, da es eine längst bekannte, von Berthollet und Davy ermittelte Thatsache ist, dafs sich Stickstoffoxydgas direct mit Chlor zu NO_2Cl verbindet; viel leichter wird dieses natürlich noch der Fall sein, wenn beide, wie im vorliegenden Falle, im *status nascens* zusammenkommen. Auch hat Müller *) gefunden, dafs sich Phosphorsuperchlorid sehr heftig mit Untersalpetersäure nach folgender Gleichung zersetzt :

$$NO_4 + PCl_5 = NO_2Cl + PO_2Cl_3 + Cl.$$

Läfst man auf wasserfreies Titanchlorid trockene Untersalpetersäure wirken, so entsteht ebenfalls mit grofser Leichtigkeit ein fester Körper, der beim Sublimiren sehr schöne gelbe Krystalle des regulären Systems liefert, an denen die

*) Diese Annalen CXXII, 13.

Würfelflächen vorherrschen, zugleich aber auch Octaëderflächen auftreten.

Bei seiner Darstellung verfährt man genau in derselben Weise, wie bei der Zinnverbindung, mit der er in seinen Eigenschaften übereinstimmt.

Durch die Analyse erhielt ich folgende Resultate :

5,0895 Grm. gaben 1,4775 Grm. TiO_2 = 0,9001 Grm. Ti = 17,7 pC. Ti und 13,965 Grm. AgCl = 3,4525 Grm. Cl = 67,84 pC. Cl.

2,9845 Grm. gaben 0,9045 Grm. TiO_2 = 0,5515 Grm. Ti = 18,47 pC. Ti und 8,0715 Grm. AgCl = 1,9955 Grm. Cl = 66,86 pC. Cl.

3,0743 Grm. gaben 0,901 Grm. TiO_2 = 0,5549 Grm. Ti = 18,48 pC. Ti; ferner 8,405 Grm. AgCl = 2,0779 Grm. Cl = 67,59 pC. Cl.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich wieder dieselbe Formel, wie für die Zinnverbindung, nämlich :

$$3\,TiCl_2 + 2\,NO_2Cl.$$

	Berechnet		Gefunden
3 Ti	75,00	17,91	18,21
8 Cl	283,68	67,76	67,76
$2\,NO_2$	60,00	14,33	—
	418,68	100,00.	

Laboratorium in Göttingen, November 1862.

Ueber krystallisirte molybdän- und wolframsaure Salze und über die gegenseitige Vertretung von Molybdänsäure und Chromsäure;

von Dr. *H. Schultze.*

Nach dem zuerst von Wöhler angewandten Princip der doppelten Umsetzung von Salzen in der Schmelzhitze versuchte ich die wasserfreien molybdänsauren Salze darzustellen. Wie dort liefs ich die betreffenden Chlorüre auf das Natronsalz der Säure unter Zusatz von Kochsalz, dessen wechselnde Mengen eine mehr oder weniger gelungene Krystallisation verschiedener Salze zur Folge hatten, einwirken. Von den molybdänsauren Salzen wurden dargestellt: das Kalk-, Baryt-, Strontian-, Zink-, Cadmium-, Kobalt-, Nickel-, Eisen-, Mangansalz, sowie Doppelsalze der beiden letzteren. Von diesen Salzen gehörten dem tetragonalen System das Kalk-, Baryt-, Strontian- und Zinksalz an, während die anderen, wenn sie nicht wirklich in monoklinen Formen krystallisiren, doch wie die rhombischen Wolframe monoklinen Habitus besitzen. Die molybdänsauren Salze krystillisiren also auch wie die wolframsauren in zwei Krystallsystemen. Ich mufs indessen hierbei bemerken, dafs die molybdänsauren Salze weit geringeres Krystallisationsbestreben zeigen, als die wolframsauren Salze, und dafs es mir bei keinem Salze gelungen ist, so schöne Krystalle zu erhalten, als es von den wolframsauren bekannt ist.

Die dargestellten molybdänsauren Salze wurden durch Säuren, sowie durch Kochen mit kohlensaurem Natron leicht zersetzt, so dafs ihrer Analyse keine Schwierigkeiten ent-

gegenstanden. Das Aequivalent des Molybdäns wurde zu 46 angenommen.

1. *Molybdänsaurer Baryt.* — Ein Gemenge von 2 Th. molybdänsaurem Natron, 6 Th. Chlorbaryum und 4 Th. Kochsalz gab ein krystallinisches weifses Pulver von molybdänsaurem Baryt. Deutliche, ziemlich grofse tetragonale Pyramiden wurden erhalten bei nur 2 Th. Chornatrium. Oft waren dieselben zu langen, dem bloßen Auge als Nadeln erscheinenden Reihen zusammengesetzt. Zur Analyse wurde das Salz mit Salzsäure aufgeschlossen. Angewandt wurden 0,5165 Grm. Substanz, schwefelsaurer Baryt erhalten 0,4295 Grm., welche 0,282 Grm. Baryt entsprechen.

	berechnet	gefunden
BaO	52,23	51,93
MoO^3	47,77	—

2. *Molybdänsaurer Strontian.* — Angewandt wurden 1 Th. molybdänsaures Natron, 2 Th. Chlorstrontium, 2 Th. Kochsalz. Weifse, gut ausgeprägte tetragonale Pyramiden.

3. *Molybdänsaurer Kalk.* — Wurde beim Zusammenschmelzen von 2 Th. molybdänsaurem Natron, 6 Th. Chlorcalcium und 4 Th. Kochsalz erhalten. Die Krystalle zeigten unter dem Mikroscop die Formen von weifsen tetragonalen Pyramiden. Zur Analyse wurden sie in Salzsäure aufgelöst und der Kalk dann durch starkes Glühen als Aetzkalk bestimmt. 1,1515 Grm. Substanz gaben 0,321 Grm. CaO.

	berechnet	gefunden
CaO	28,57	28,47
MoO^3	71,43	—

4. *Molybdänsaures Zinkoxyd.* — Wurde durch Zusammenschmelzen von 2 Th. molybdänsaurem Natron, 3 Th. Chlorzink und 6 Th. Kochsalz am Besten krystallisirt erhalten, in der Form weifser Nadeln, die einen Stich ins Gelbliche hatten. Unter dem Mikroscop erschienen sie hauptsächlich

als tetragonale Pyramiden, doch wurde auch die Combination P . ∞ P bemerkt. Vor dem Löthrohr schmolzen sie, ohne sich zu zersetzen, zu einer röthlichen, krystallinisch erstarrenden Masse. Zur Analyse wurde das Salz mit kohlensaurem Natron digerirt, bis alles zersetzt war. 0,565 Grm. angewandte Substanz gab 0,2095 Grm. ZnO.

	berechnet	gefunden
ZnO	36,70	36,63
MoO^3	63,30	—

5. *Molybdänsaures Cadmiumoxyd.* — Die Schmelze von 2 Th. molybdänsaurem Natron, 7 Th. Cadmiumchlorür und 6 Th. Kochsalz hinterliefs beim Auskochen mit Wasser gelbe glänzende Blättchen, die sich indessen unter dem Mikroscop als sehr unvollkommen ausgebildete, zerfressene gelbliche Theile darstellten, an denen keine bestimmte Krystallform nachgewiesen werden konnte.

1,073 Grm. Substanz wurden in Salzsäure aufgelöst und das Cadmium durch kohlensaures Natron gefällt. Beim Glühen hinterblieben 0,503 Grm. CdO.

	berechnet	gefunden
CdO	47,68	46,88
MoO^3	52,32	—

6. *Molybdänsaures Bleioxyd.* — Während Manrofs durch Zusammenschmelzen von 4 Th. molybdänsaurem Natron, 24 Th. Chlorblei und 6 Th. Kochsalz gelbe, dem Gelbbleierz entsprechende Krystalle erhielt, zeigten die durch Zusammenschmelzen von 2 Th. phosphorsäurefreiem molybdänsaurem Natron, 6 Th. Chlorblei und 4 Th. Kochsalz erhaltenen eine rein weifse Farbe, wie auch der amorphe Niederschlag von molybdänsaurem Blei, gefällt aus einer Bleisalzlösung, rein weifs ist. Wurde dagegen eine Spur dreibasisch-phosphorsauren Natrons zugemengt, so waren die Krystalle ähnlich dem in der Natur vorkommenden Gelbbleierz schmutzig gelb

gefärbt. Die gelbe Farbe dürfte daher sowohl bei dem von Manrofs dargestellten molybdänsauren Bleioxyd, als in den meisten Fällen bei dem natürlichen Gelbbleierz durch eine Verunreinigung von Phosphorsäure herrühren, von welch letzterer das Gelbbleierz auch wohl nie ganz rein gefunden wird.

In der Nähe von Rothbleierz wird aber auch ein Gelbbleierz gefunden, welches durch ersteres stark gefärbt erscheint. Es war nun interessant, zu wissen, ob gröfsere Mengen des in einem anderen System krystallisirenden Chromsalzes mit dem molybdänsauren Salz zusammen die Krystallform des letzteren annehmen können, ob also hier die Annahme einer Dimorphie zur Erklärung der verschiedenen Krystallformen der Salze dieser beiden analog zusammengesetzten Säuren zulässig sei. Zu dem Ende wurden folgende Gemische angewandt :

I.	1	NaO,	MoO^3	+	0,4	KO,	CrO^3	+	4	PbCl	+	2 NaCl
II.	1	„	„	+	0,6	„	„	+	6	„	+	2 „
III.	1	„	„	+	0,8	„	„	+	6	„	+	2 „
IV.	1	„	„	+	1	„	„	+	6	„	+	2 „
V.	1	„	„	+	1,5	„	„	+	8	„	+	2 „
VI.	1	„	„	+	2	„	„	+	8	„	+	2 „
VII.	1	„	„	+	3	„	„	+	10	„	+	2 „
VIII.	1	„	„	+	10	„	„	+	24	„	+	8 „

Von diesen Versuchen gaben die drei ersten und die zwei letzten *homogene* Salze, und zwar waren die Krystalle, welche die drei ersten Versuche lieferten, von der Form des Gelbbleierzes, die dazwischen liegenden Versuche gaben zwei Arten von Salzen, molybdänsäurehaltiges Rothbleierz und ein chromsäurehaltiges Gelbbleierz. Analysirt wurden die homogenen Salze nicht; doch läfst sich bei dem Ueberschufs des angewandten Chlorblei's mit Sicherheit annehmen, dafs alle Chromsäure und Molybdänsäure in Verbindung gingen. Es würden defshalb, wenn man von den

geringen Mengen zersetzter Chromsäure, die sich an den Wänden und dem Boden des Tiegels zuweilen als Chromoxyd absetzten, absieht, sich die Verhältnisse von molybdänsaurem und chromsaurem Blei in den homogenen Salzen ungefähr wie folgt gestalten :

	tetragonal			monoklin	
	I.	II.	III.	VII.	VIII.
PbO, MoO^3	74	66	58	27	10
PbO, CrO^3	26	34	42	73	90.

Darnach kann also eine so beträchtliche Menge von chromsaurem Blei, bis 42 pC., die tetragonale Form annehmen, dafs der Gedanke an eine Dimorphie desselben wohl gerechtfertigt ist. Nicht so viel, obgleich immer eine bedeutende Menge molybdänsauren Blei's, bis 27 pC., kann in die monokline Form eintreten.— In Betreff der Farben dieser beiden Arten von Krystallen zeigte sich ein wesentlicher, merkwürdiger Unterschied. Die homogenen Salze I, II und III waren tief dunkelroth gefärbt, trotz der vorherrschenden Molybdänsäure, viel dunkler als ich die Krystalle des künstlich dargestellten reinen chromsauren Bleioxyds je erhalten habe, während die Salze VII und VIII eine gelbe Farbe hatten, trotz der vorherrschenden Chromsäure. Im letzteren Falle äufsert die Molybdänsäure offenbar einen überwiegenden Einflufs auf die Farben des Gemisches, indem sie dieselben sehr stark abschwächt; im ersteren Falle dagegen scheint sie nicht nur diesen Einflufs zu verlieren, sondern durch ihr Vorhandensein die Farben zu erhöhen.

7. *Molybdänsaures Nickeloxydul.* — Wurde molybdänsaures Natron mit Chlornickel zusammengeschmolzen, so resultirten bei sehr verschiedenen Mengen der beiden Salze aufser lauchgrünen Krystallen von molybdänsaurem Nickeloxydul noch citronengelbe Krystalle, welche letztere chlorhaltig waren. Die Krystalle beider Salze waren zu klein,

als dafs sie hätten getrennt und in genügender Menge rein zur quantitativen Analyse hätten erhalten werden können. Nur einzelne gröfsere Krystalle konnten zu qualitativen Untersuchungen ausgelesen werden. An den grünen Krystallen von molybdänsaurem Nickeloxydul konnte am deutlichsten die Form von monoklinen Prismen beobachtet werden. Die gelben Krystalle waren sehr zerfressen, doch schienen sie nach demselben System krystallisirt zu sein.

8. *Molybdänsaures Kobaltoxydul.* — Wurde in nicht wohl ausgebildeten, graugrünen Krystallen durch Zusammenschmelzen von 1 Th. molybdänsaurem Natron mit 2 Th. Kobaltchlorür und 2 Th. Kochsalz erhalten; doch liefsen sich unter dem Mikroscop an ihnen die Formen des grünen Nickelsalzes erkennen.

9. *Molybdänsaures Manganoxydul.* — Angewandt 1 Th. molybdänsaures Natron, 3 Th. Manganchlorür, 2 Th. Kochsalz. Beim Auswaschen der Schmelze hinterblieben ziemlich grofse schmutzig gelbe Krystalle, welche unter dem Mikroscop als aus Massen sehr kleiner, monokliner (?) Tafeln bestehend sich erwiesen. Ihr ganzes Aussehen aber, das vollkommen an das des Bitterspathes erinnerte, läfst annehmen, dafs sie beim Erkalten eine Metamorphose erlitten haben. Vor dem Löthrohr erhitzt schmelzen sie und erstarren zu einer braunen, den unten erwähnten Nadeln ähnlichen krystallinischen Masse. Zur Analyse wurde das Salz in Salzsäure gelöst, das Mangan durch kohlensaures Natron als kohlensaures Manganoxydul gefällt und dann als Manganoxyduloxyd bestimmt. 0,7295 Grm. Substanz gaben 0,254 Grm. Mn^3O^4, welche 0,236 Grm. MnO entsprechen.

	berechnet	gefunden
MnO	33,65	32,47
MoO^3	66,33	—

Die Bestimmungen des Mangans mit kohlensaurem Natron gaben bei mehreren Analysen immer 1 pC. zu wenig, was ich nicht zu erklären vermag. Bei diesen Schmelzversuchen, krystallisirtes molybdänsaures Manganoxydul zu erhalten, fanden sich öfters an den Wänden des Porcellantiegels rothbraune Blättchen von ziemlicher Gröfse, welche unter dem Mikroscop keine bestimmte Form erkennen liefsen. Sie erschienen als durchscheinende rothbraune, säulenförmige, vielleicht monokline Krystalle. Ihr Strich ist braunroth von der Farbe des Eisenoxyds. Dieselben wurden von verdünnter kalter Salzsäure nicht angegriffen, so dafs sie hierdurch leicht von dem anhängenden gelben Salz befreit werden konnten. Sie zeigten die Reaction auf Mangan und Molybdän, nicht die auf Chlor. In einem Glasröhrchen erhitzt zerfallen sie zu einem gelben Pulver. Ich habe wiederholt Versuche angestellt, um gröfsere Mengen derselben zu erhalten und dabei die Mischungsverhältnisse der angewandten Substanzen, sowie die Temperaturgrade geändert, ohne dafs es mir gelungen ist, sie in reichlicherer Menge darzustellen.

10. *Molybdänsaures Eisenoxydul.* — Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. molybdänsaurem Natron mit 3 Th. Eisenchlorür und 2 Th. Chlornatrium bildeten sich dunkelbraune monokline Prismen von molybdänsaurem Eisenoxydul.

Angewandte Substanz = 0,7525 Grm.; erhalten 0,2905 Grm. Fe^2O^3, welche 0,26145 Grm. FeO entsprechen.

	berechnet	gefunden
FeO	33,96	34,74
MoO^3	66,04	—

11. *Doppelsalze von molybdänsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul.* — Verschiedene Gemenge von MnCl und FeCl mit molybdänsaurem Natron zusammengeschmolzen gaben die den Wolframarten analogen Doppelsalze von molybdänsaurem Eisenoxydul und molybdänsaurem Manganoxydul.

Wurden gleiche Theile von Eisenchlorür und Manganchlorür angewandt, so bildete sich ein schön blutrothes Doppelsalz, welches eben so wie das Mangansalz in Gruppen monokliner Tafeln krystallisirt erschien. Bei Anwendung von weniger Eisenchlorür wurden die Salze im Verhältnifs heller, dem Mangansalz ähnlicher. Ein Versuch mit 3 Th. Eisenchlorür und 1 Th. Manganchlorür gab dunkele monokline Prismen, wie das Eisensalz sie zeigte. Während das molybdänsaure Eisenoxydul so wie das molybdänsaure Manganoxydul mit kochendem Wasser ohne sich zu oxydiren ausgewaschen werden konnten, oxydirten sich diese Krystalle und besonders die manganreicheren bald im Wasser und verloren ihren Glanz.

Aufser diesen molybdänsauren Salzen wurden noch einige wolframsaure Salze, deren Darstellung Geuther und Forsberg noch nicht unternommen, krystallisirt erhalten.

12. *Wolframsaurer Strontian.* — Wurde in schönen weifsen durchscheinenden Krystallen von der Form des Scheelbleierzes durch Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframsaurem Natron, 2 Th. Chlorstrontium und 2 Th. Kochsalz erhalten.

13. *Wolframsaures Kupferoxyd.* — Beim Zusammenschmelzen von 2 Th. wolframsaurem Natron mit 3 Th. Kupferchlorür und 4 Th. Kochsalz wurden immer, nachdem die Krystalle durch verdünnte Salpetersäure von der Schmelze befreit worden waren, zwei Arten von Krystallen erhalten, weifse durchscheinende tetragonale Pyramiden, und gelbbraune Krystalle, die auf ersteren oft aufgewachsen, zum Bestimmen der Krystallform jedoch zu undeutlich ausgebildet waren.

14. *Wolframsaures Nickeloxydul.* — Angewandt 1 Th. wolframsaures Natron, 2 Th. Nickelchlorür und 2 Th. Kochsalz.

Es wurden sehr gut ausgebildete gröfsere Krystalle des rhombischen Systems erhalten. Dieselben waren braun, durchscheinend, vom Aussehen der Zinkblende und sehr glänzend. An ihnen war hauptsächlich die Combination ∞P, $^1/_2 P \infty$, $0 P$ vertreten. Der Strich gab ein gelbes Pulver. Zur Analyse wurde das Salz mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen. Es wurden angewandt 0,5035 Grm. Substanz und erhalten 0,1255 Grm. NiO.

	berechnet	gefunden
NiO	24,47	24,88
WoO^3	75,53	—

15. *Wolframsaures Kobaltoxydul.* — Angewandt 1 Th. wolframsaures Natron, 2 Th. Kobaltchlorür und 2 Th. Chlornatrium. Es entstanden blaugrünliche durchscheinende Krystalle von der Krystallform des Nickelsalzes. Der Strich gab ein blaues Pulver. Die Analyse wurde ebenfalls durch Aufschliefsen des Salzes mit kohlensaurem Natron ausgeführt, das Kobaltoxyd in Wasserstoff reducirt und als Kobalt bestimmt.

Es wurden angewandt 1,059 Grm. Substanz, erhalten 0,208 Grm. Co, welche 0,264 Grm. CoO entsprechen.

	berechnet	gefunden
CoO	24,67	24,92
WoO^3	75,33	—

Diese Versuche wurden auf Veranlassung des Herrn Prof. A. Geuther ausgeführt.

Laboratorium zu Göttingen, Sommersemester 1862.

Zur Geschichte der Fluorverbindungen und über das Fluorbenzoyl;

von *A. Borodine* *).

Diese Untersuchungen, welche im Laboratorium der Universität zu Pisa ausgeführt wurden, hatten ihren Ausgangspunkt in Versuchen über die Einwirkung von Säuren, namentlich schwacher, auf die Fluorverbindungen von Alkalimetallen. Bei Betrachtung der Neigung der einatomigen Fluorüre, Doppelverbindungen zu bilden, konnte die Frage aufgeworfen werden, ob es zulässig sei, die Verbindung eines einatomigen Fluorürs mit Fluorwasserstoffsäure oder einem anderen Fluorür als solchen im Dampfzustand 2 Vol. entsprechenden Moleculen, wie den sauren und Doppelverbindungen der Schwefelsäure, vergleichbar zu betrachten; oder aber ob gewisse Fluorverbindungen sich dieser Zusammenstellung entziehen und vielmehr zu vergleichen seien mit den Verbindungen, welche Krystallisationswasser oder Krystallisationsalkohol enthalten, oder mit den durch einbasische Säuren gebildeten sauren Salzen, wie dem zweifach-essigsauren oder zweifach-benzoësauren oder vierfach-stearinsauren Kali. Nach der ersteren Hypothese wäre die Fluorwasserstoffsäure eine zweibasische Säure, wie die Schwefelsäure, Bernsteinsäure u. a., ihre Formel wäre zu verdoppeln und das Fluor als ein zweiatomiges Radical, Fl = 2 × 19, dem Schwefel oder dem Sauerstoff vergleichbar zu betrachten; aber zur Rechtfertigung dieser Hypothese müfste die Dampfdichte der Fluorverbindungen doppelt so grofs sein, als sie beobachtet ist, und die Fluorverbindungen müfsten Isomorphismus mit den Schwefelver-

*) Compt. rend. LV, 553.

bindungen und nicht mit den Chlorverbindungen zeigen; das Fluor würde den allgemeinen Gesetzen der heutigen Chemie widersprechen. Nach der zweiten Hypothese wäre kein Widerspruch zwischen den physikalischen und den chemischen Eigenschaften der Fluorverbindungen; die Doppelverbindungen oder sauren Verbindungen des Fluors mit einatomigen Metallen wären nicht destillirbar, oder wenn sie flüchtig wären, erfüllten sie im Dampfzustand ein doppelt so grofses Volum als die einfachen Fluorverbindungen, sofern ihr Dampf nur ein Gemische der einfachen Fluorverbindungen wäre, welche, vor ihrem Auseinandergehen, das nicht verflüchtigte Molecul zusammensetzten.

Zur Aufklärung dieser Fragen sollten *1*) die Grenzen des Strebens der Fluorverbindungen, Doppelverbindungen zu bilden, und *2*) die Fluorverbindungen einatomiger organischer Radicale untersucht werden.

Um zunächst die Einwirkung der Essigsäure auf die Fluorverbindungen von Alkalimetallen zu untersuchen, wurde Fluorkalium durch Glühen von reinem krystallisirtem Fluorwasserstoff-Fluorkalium dargestellt. Eine Auflösung dieses Fluorkaliums gab mit verdünnter Essigsäure versetzt und abgedampft ein krystallisirendes Salz, welches beim Glühen Fluorwasserstoff entwickelte und Fluorkalium hinterliefs, mit Kupferoxyd verbrannt Wasser ohne eine Spur von Kohlensäure ergab, und Fluorwasserstoff-Fluorkalium war (gefunden wurden 74,52 pC. FlK und 1,43 H; nach der Formel FlK, FlH berechnen sich 74,35 pC. FlK und 1,28 H). Die Einwirkung der Essigsäure auf das Fluorkalium wird also ausgedrückt durch die Gleichung:

$$C_4H_4O_4 + 2\,FlK = FlK,\,FlH + C_4H_3KO_4.$$

In ganz entsprechender Weise wirkt die Essigsäure auf das Fluornatrium ein.

Benzoësäure wirkt in wässeriger Lösung nicht auf Fluorkalium ein. Eine alkoholische Lösung giebt bei Mischen mit wässeriger Lösung von Fluorkalium einen Niederschlag, welcher ein Gemenge von zweifach-benzoësaurem Kali und Fluorwasserstoff-Fluorkalium, $C_{14}H_5KO_4$, $C_{14}H_6O_4 + FlK, FlH$, ist.

Auch Valeriansäure, Citronsäure, Oxalsäure und Weinsäure geben mit Fluorkalium durch ähnliche Einwirkung, wie die vorstehend beschriebene, ein Gemenge von Salzen; es geht diefs aus der Analyse des Glührückstandes hervor, welcher ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Fluorkalium ist. Mit alkoholischer Lösung von Oxalsäure erhält man sofort einen Niederschlag von saurem oxalsaurem Salz. Hiernach zersetzen alle organischen Säuren das Fluorkalium unter Bildung von Fluorwasserstoff-Fluorkalium, ohne sich so, wie diefs der Fluorwasserstoff thut, mit dem Fluorkalium zu vereinigen.

Unter den einatomigen organischen Fluorverbindungen wurden zwei für diese Untersuchungen gewählt: Die Verbindung eines Säureradicals, das bisher noch unbekannte Fluoracetyl, und das Fluormethyl. Wenn diese Körper das Vermögen besäfsen, sich mit einatomigen Fluorverbindungen nach Art der Fluormetalle zu vereinigen, so müfsten sie Verbindungen ergeben, welche die Elementarzusammensetzung von Benzoësäureverbindungen $- O_2 + 2\,Fl$ haben, nämlich:

$$C_{14}H_5O_2Fl, FlH = C_{14}H_6O_4 - O_2 + 2\,Fl;$$
$$C_{14}H_5O_2Fl, FlK = C_{14}H_5KO_4 - O_2 + 2\,Fl;$$
$$C_{14}H_5O_2Fl, FlC_2H_3 = C_{14}H_5(C_2H_3)O_4 - O_2 + 2\,Fl.$$

Darstellung des Fluorbenzoyls. — Am Bequemsten bereitet man diese Verbindung, indem man in eine Platinretorte ein Gemenge von 1 Aeq. Chlorbenzoyl und etwas mehr als 1 Aeq. fein gepulvertem und vollkommen trockenem Fluorwasserstoff-Fluorkalium bringt; es entwickeln sich Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure; wenn die Bildung dieser

Dämpfe aufhört, ist die Einwirkung beendet; man destillirt nun und fängt das zwischen 155 und 162° Uebergehende in einer kleinen Vorlage aus Platin auf. Um das Glas des Thermometers zu schützen, bringt man das letztere in ein kleines Platinrohr, welches durch den Tubulus der Retorte hindurchgeht. Um das Fluorbenzoyl ganz rein zu haben, unterwirft man es noch einmal der fractionirten Destillation. Die Bildung dieser Verbindung ist ausgedrückt durch die Gleichung:

$$C_{14}H_5O_2Cl + FlK, FlH = C_{14}H_5O_2Fl + FlH + ClK.$$

Die Analyse ergab 67,77 u. 66,85 pC. C und 4,31 H; nach der Formel $C_{14}H_5O_2Fl$ berechnen sich 67,74 pC. C und 4,03 H.

Das Fluorbenzoyl ist eine farblose ölige Flüssigkeit, specifisch schwerer als Wasser, von noch stärker reizendem Geruch als Chlorbenzoyl. Es siedet bei 745^{mm} Barometerstand bei 161,5°. Die reine Flüssigkeit greift das Glas kaum an; doch kann man die Dampfdichte nicht in Glasgefäfsen nehmen. Das chemische Verhalten des Fluorbenzoyls ist dem des Chlorbenzoyls ähnlich; es löst sich in Aether ohne Zersetzung; durch Wasser wird es zu Fluorwasserstoffsäure und Benzoësäure umgewandelt; mit Kali giebt es benzoësaures Kali und Fluorkalium; mit Alkohol bildet es Benzoëäther, mit Ammoniak Benzamid.

Es gelang nicht, weder direct noch indirect, das Fluorbenzoyl mit Fluormetallen zu vereinigen. Mit dem Fluormethyl wurde diefs dann nicht versucht; wenn auch die Unmöglichkeit, solche Verbindungen zu erhalten, noch nicht erwiesen ist, so ist es doch sehr zweifelhaft, dafs sie existiren.

Es geht aus diesen Untersuchungen hervor: *1*) Die Tendenz der einatomigen Fluorüre, Doppelfluorüre zu bilden, ist beschränkt auf die Bildung unorganischer saurer Fluorüre und Doppelsalze; *2*) die einatomigen Fluorüre vereinigen

sich mit keiner anderen Säure als mit Fluorwasserstoffsäure; 3) das Fluorkalium und das Fluornatrium haben eine solche Tendenz, zu sauren Fluorverbindungen zu werden, dafs sie die Hälfte des in ihnen enthaltenen Metalls mit der gröfsten Leichtigkeit selbst an die schwächsten Säuren abgeben; 4) die organischen Fluorverbindungen nähern sich den entsprechenden Chlorverbindungen mehr, als diefs für die unorganischen Fluor- und Chlorverbindungen der Fall ist; 5) die Formeln der einfachen Fluorüre und die der Doppelfluorüre sind nicht vergleichbar, sofern die ersteren einem Molecul entsprechen, welches im Gaszustand 2 Vol. erfüllt, die letzteren aber einem Molecul einer festen oder flüssigen Verbindung, welche Wasser oder Alkohol als näheren Bestandtheil enthält; 6) die Fluorwasserstoffsäure zeigt dieselbe Eigenthümlichkeit wie das Wasser, sofern sich beide vorzugsweise mit unorganischen fixen Salzen zur Bildung eines festen oder flüssigen Moleculs vereinigen und keine Tendenz haben, sich mit organischen flüchtigen Verbindungen zu vereinigen; alle Verbindungen, welche Krystallisationswasser oder Fluorwasserstoffsäure enthalten, zersetzen sich beim Erhitzen.

Ueber die directe Bildung des Acetals aus Aldehyd und Alkohol;

von Prof. *A. Geuther.*

Unter den nächsten Oxydationsproducten des Alkohols erscheint aufser Aldehyd und Essigsäure noch ein Körper, welcher nicht wie die beiden ersten einem einfachen Oxy-

dationsprocefs seine Entstehung verdankt, das *Acetal.* Dasselbe steht, wie die Untersuchungen von Wurtz und Frapolli *) gezeigt haben, zu dem Aldehyd in naher Beziehung und kann aus zwei Derivaten des letzteren, dem Aldehydbromid $\text{CH}^4.\text{CBr}^2$ und der Verbindung des Aldehyds mit salzsaurem Aethylen $\text{CH}^4.\text{CO}^2\}\text{C}^2\text{H}^4.\text{HCl}$ durch Alkoholnatron gebildet werden. Wenn nun diese Versuche, in Verbindung mit den Zersetzungsproducten, die das Acetal liefert, aufser Zweifel setzen, dafs es eine Verbindung des Aldehyds mit Aether ist von der rationellen Formel : $\text{CH}^4.\text{CO}^2\left\{\begin{matrix}\text{C}^2\text{H}^4.\text{HO}\\ \text{C}^2\text{H}^4.\text{HO}\end{matrix}\right.$, so geben sie doch keinen Aufschlufs darüber, wie dessen Bildung bei der Oxydation des Alkohols vor sich geht.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche, welche diesen Punkt genügend aufhellen, wurden unmittelbar veranlafst durch die Untersuchung einer Flüssigkeit, die ich der Güte des Hrn. Dr. C. Schrader verdankte, und welche bei der langsamen Destillation von Rohspiritus erhalten wurde, nachdem derselbe zur Entfuselung durch Kohle filtrirt worden war. Nur wenn sehr grofse Mengen Spiritus (10000 preufs. Quart) auf einmal in sogenannten Colonnenapparaten destillirt werden, erscheint sie als selbstständiges Glied zwischen dem Alkohol und dem Fuselöl; ihre Menge beträgt dann etwa $^1/_2$ preufs. Quart. Hr. Alsberg, welcher dieselbe einer Untersuchung unterwarf, fand sie bestehend aus wässerigem Weingeist, Essigsäure, Essigäther, Aldehyd und Acetal **).

---

*) Diese Annalen CVIII, 223.

*) Zur Untersuchung wurde die etwas bräunliche Flüssigkeit erst aus dem Wasserbade destillirt, wobei nur ein geringer brauner saurer Rückstand (wässerige Essigsäure und Aldehydharz) blieb, das Destillat wiederholt mit concentrirter Kochsalzlösung geschüttelt und die sich abscheidende obenauf schwimmende Flüssigkeit entwässert der fractionirten Destillation unterworfen. Sie

Das Aldehyd, welches sich durch den erstickenden Geruch sogleich bemerklich machte, war in so beträchtlicher Menge darin enthalten, dafs aus $^1/_2$ preufs. Quart der Flüssigkeit circa 65 Grm. Aldehyd-Ammoniak gewonnen werden konnten. Der Ort, wo diese Oxydationsproducte entstanden sind, war hier offenbar das Kohlenfilter.

Nimmt man an, dafs bei diesen Entstehungsarten des Acetals die Bildung von Aldehyd und Essigsäure vorausgehen, so kann jenes aus diesem auf dreierlei Weise erzeugt worden sein: 1) durch die Einwirkung des Aldehyds auf Alkohol allein unter Wasserabscheidung; 2) durch die Einwirkung des Aldehyds auf Alkohol unter gleichzeitiger Mitwirkung von Essigsäure; und 3) durch die Einwirkung von Aldehyd auf Essigäther. Um diefs zu entscheiden, habe ich die im Folgenden beschriebenen Versuche in Gemeinschaft mit Hrn. Alsberg angestellt.

1. *Aldehyd und Alkohol.* — Es wurden etwa 4 Grm. wasserfreier Aldehyd unmittelbar nach seiner Darstellung mit dem Dreifachen seines Volums absoluten Alkohols in einem Glasrohr gemischt und darin sogleich eingeschmolzen. Nach kurzer Zeit trat Erwärmung der Flüssigkeit ein. Das Rohr

---

begann bei etwa 70° zu sieden und war, als das Thermometer 110° zeigte, völlig übergegangen. Das nach wiederholter Fractionirung bei 70 bis 72° Uebergegangene war, wie sowol die Analyse, als der Geruch, als das Verhalten zu concentrirter Natronlauge zeigte, fast reiner *Essigäther*, das bei 100 bis 104° Ueberdestillirte fast reines *Acetal*. Die zum Waschen benutzte Kochsalzlösung wurde ebenfalls der Destillation unterworfen und so lange fortgefahren, bis die übergehenden Dämpfe den Siedepunkt des Alkohols zeigten. Die reichliche Menge der so erhaltenen Flüssigkeit wurde zum zweiten Male abermals so weit übergezogen, diefs Destillat mit dem doppelten Volum Aether vermischt und trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Dabei schieden sich Krystalle in grofser Menge aus, welche die Form, die Zusammensetzung und die Eigenschaften des *Aldehyd-Ammoniaks* zeigten.

wurde in einem Wasserbade 18 Stunden lang erhitzt, dann geöffnet und sein Inhalt, welcher noch Aldehydgeruch besafs, mit concentrirter Chlorcalciumlösung durchgeschüttelt. Das anfangs klar gebliebene Gemische trübte sich bald und schied eine circa 3 Grm. betragende Menge einer Flüssigkeit ab, die den Siedepunkt des Acetals zeigte.

2. *Aldehyd, Alkohol und Essigsäure.* — Vermischt man Aldehyd, wie er durch Destillation von Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelsäure aus dem Wasserbade erhalten wird, unmittelbar mit dem dreifachen Volum gewöhnlichen Alkohols und etwa $^1/_2$ Volum Eisessig, so tritt nach kurzer Zeit ziemlich beträchtliche Erwärmung der Flüssigkeit ein. Ein solches Gemisch wurde in verschlossenen Röhren zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur 8 Tage aufbewahrt, zum Theil im Wasserbade während 12 Stunden erhitzt (wobei geringe Bräunung eintrat). Nach dem Oeffnen der Röhren wurde in beiden Fällen auf folgende Weise reines Acetal abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde wiederholt mit concentrirter Chlorcalciumlösung geschüttelt, die obenaufschwimmende Schichte getrennt und mit concentrirter Natronlauge im Ueberschufs im verschlossenen Rohr mehrere Stunden unter häufigem Durchschütteln auf 100° erhitzt, wobei gewöhnlich stärkere Bräunung eintrat, und so vom beigemischten Essigäther befreit, hierauf von der Natronlauge getrennt, mit Chlorcalciumlösung geschüttelt, entwässert und destillirt. Die gröfste Menge zeigte den Siedepunkt des Acetals und gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,188 Grm. Substanz lieferten 0,2044 Grm. Wasser und 0,416 Grm. Kohlensäure, was 12,0 pC. Wasserstoff und 60,4 pC. Kohlenstoff entspricht. Das Acetal verlangt : 11,8 pC. Wasserstoff und 61,0 pC. Kohlenstoff.

3. *Aldehyd und Essigäther.* — Wasserfreier Aldehyd wurde mit seinem dreifachen Volum völlig reinen, über

Natrium rectificirten Essigäther in ein Rohr eingeschlossen. Es trat keine Erwärmung ein. Nach dem 15stündigen Erhitzen im Wasserbade wurde der Inhalt des Rohrs auf gleiche Weise wie im vorigen Falle behandelt; es konnte *kein* Acetal abgeschieden werden.

In geringer Menge erzeugte sich dasselbe als ein Gemisch von Aldehyd, Essigäther und Alkohol angewandt wurde, hierbei ist es jedoch wahrscheinlich, dafs es seine Entstehung dem Aldehyd und Alkohol allein verdankt. Aldehyd, Essigäther und Wasser in der Kälte stehen gelassen lieferten ebenfalls kein Acetal.

Die ergiebigste Ausbeute an Acetal, etwa das gleiche Volumen vom angewandten Aldehyd, wurde im zweiten Falle erhalten, allein ein beträchtlicher Theil des Aldehyds blieb doch noch unverbunden, weshalb versucht wurde, ob nicht die Gegenwart einer anderen Säure an Stelle der Essigsäure, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, die vollständige Ueberführung des Aldehyds in Acetal bewirke.

Vermischt man das kalte Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 6 Vol. Alkohol mit 2 Vol. Aldehyd, so tritt sogleich so starke Erwärmung ein, dafs man genöthigt ist, um das Sieden des Aldehyds zu vermeiden, gut abzukühlen. Nach dem Durchschütteln ist der Geruch des Aldehyds fast vollständig verschwunden und der des Acetals vorhanden. Genau so verhält sich ein Gemisch von 1 Vol. concentrirter Salzsäure, 4 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aldehyd. Nach Verlauf von zwei Stunden wurden die Flüssigkeiten je mit Natronlauge im Ueberschufs versetzt und destillirt. Durch Schütteln des Destillats mit Chlorcalciumlösung schied sich in beiden Fällen eine verhältnifsmäfsig nur geringe Menge einer nach dem Entwässern den Siedepunkt und Geruch des Acetals zeigenden Flüssigkeit ab. Die Behandlung der Gemische bei 100° liefert nur Aldehyd-

harz neben unverbundenem Aldehyd ohne Acetal. Es ist also nicht vortheilhaft, zur Darstellung des Acetals sich dieser beiden letzten Säuren statt der Essigsäure zu bedienen.

Zu den merkwürdigsten Bildungsweisen des Acetals gehört gewifs die aus Aldehyd und Alkohol allein, wobei ersterer aus letzterem ebenso Wasser abscheidet, wie diefs starke Säuren thun. Wollte man diese Wirkung des Aldehyds einem Gehalt an Essigsäure zuschreiben, so bleibt es nicht minder merkwürdig, da derselbe nur sehr gering sein konnte, indem unmittelbar nach seiner Destillation der Aldehyd verbraucht wurde.

Nach dieser einfachen Methode wird es wahrscheinlich leicht gelingen, die Aether der verschiedenen anderen Alkohole mit dem Aldehyd und seinen Analogen zu vereinigen. Hr. Alsberg ist mit der Ausführung dieser Untersuchung beschäftigt.

Laboratorium zu Göttingen, den 1. December 1862.

Ueber die bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ameisensaures Blei in der Hitze sich bildende Schwefelverbindung;

von *W. J. Hurst* *).

Limpricht **) veröffentlichte 1856 einige Analysen eines krystallinischen Körpers, welcher sich zugleich mit Ameisensäure bei der Einwirkung eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas auf ameisensaures Blei, das auf 200 bis 300° C.

*) Journal of the Chemical Society XV, 278.

**) Diese Annalen XCVII, 361.

erhitzt ist, bildet. Nach dem Resultat seiner Schwefelbestimmungen giebt Limpricht diesem Körper die Formel $\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}S$ und benennt er ihn als Thioformylsäure, indem er vermuthet, dafs derselbe Kekulé's*) Thiacetsäure $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$ analog sei.

Da dieser interessante Körper noch nicht vollständiger untersucht ist, stellte ich auf Prof. Roscoe's Veranlassung Versuche an, um seine Eigenschaften und seine Bildungsweise genauer zu erforschen; die Resultate dieser Versuche scheinen mir, obgleich sie in der Hauptsache nur negative sind, der Mittheilung werth.

Versucht man, Fünffach-Schwefelphosphor auf wasserfreie Ameisensäure (CH_2O_2) einwirken zu lassen, so bildet sich keine Spur einer schwefelhaltigen Säure; als das Gemische mehrere Stunden lang, so dafs das Verdampfende verdichtet wurde und zurückflofs, erhitzt wurde, entwickelte sich langsam Schwefelwasserstoff, und das ganze Destillat siedete genau bei 101° C. und enthielt keinen Schwefel in chemischer Verbindung.

Als das Gemische in geschlossenen Röhren auf 106° erhitzt wurde, trat Zersetzung ein, aber ohne dafs sich Thioformylsäure bildete. So auch, wenn die Ameisensäure und der Fünffach-Schwefelphosphor unter einem Druck von drei Atmosphären erhitzt wurden; Ströme von Schwefelwasserstoffgas und Kohlenoxydgas entwichen, und die rückständige Flüssigkeit ging vollständig bei 101° über und enthielt keinen Schwefel.

Als ameisensaures Blei und Fünffach-Schwefelphosphor, sowohl im trockenen als im feuchten Zustand, zusammen der

*) Diese Annalen XC, 309.

Destillation unterworfen wurden, bildete sich auch keine Thioformylsäure.

Aus diesen Versuchen geht mit Bestimmtheit hervor, dafs die Thioformylsäure nicht nach dem Verfahren dargestellt werden kann, welches Kekulé für die Bereitung der Thiacetsäure anwendete. Die Entwickelung von Schwefelwasserstoff und von Kohlenoxydgas scheint auf eine Zersetzung der Thioformylsäure bei den Temperaturen, welche bei den Versuchen in Anwendung kamen, hinzudeuten :

$$\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}S = CO + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S.$$

Nach Limpricht's Verfahren, ameisensaures Blei bei hoher Temperatur durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu zersetzen, wurde ein krystallinischer Körper erhalten; doch bildete derselbe sich in viel geringerer Menge, als Limpricht angiebt; 15 Kilogrm. ameisensaures Salz gaben nur etwa 3 Grm. gereinigter Substanz.

Dieser Körper, welcher in schönen langen weifsen Nadeln krystallisirt, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifser Ameisensäure gereinigt, und im leeren Raume über Schwefelsäure vollständig getrocknet. Die Verbrennung dieser Substanz wurde mittelst chromsauren Blei's in einer langen Röhre ausgeführt, deren vorderer Theil nicht stärker als bis zu dunkelem Rothglühen erhitzt wurde, gemäfs der von Carius *) neuerdings beschriebenen Methode, so dafs die Anwendung von Bleihyperoxyd nicht nöthig war; das Wasser in der Chlorcalciumröhre wurde ganz frei von schwefliger Säure befunden. Der Schwefel wurde durch Oxydation mit heifser Salpetersäure bestimmt, und das schwefelsaure Baryum wiederholt mit Salzsäure sorgfältig gewaschen und geglüht und gewogen, um Spuren von mit niedergerissenem

*) Diese Annalen CXVI, 1.

salpetersaurem Baryum zu beseitigen. Die Resultate waren folgende :

	Gefunden				Berechnet nach $\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}S$:
Kohlenstoff	27,93	29,25	28,21	—	19,3
Wasserstoff	4,70	4,83	5,23	—	3,2
Schwefel	58,11	52,87	56,70	55,15	51,6
Sauerstoff	—	—	—	—	25,9.

Die von Limpricht erhaltenen Zahlen waren :

Kohlenstoff	26,1	25,7	23,4
Wasserstoff	5,6	4,7	6,3
Schwefel	51,2	52,5	—

Aus den vorstehenden Analysen läfst sich keine bestimmte Formel ableiten, da noch die Kenntnifs der Dampfdichte oder eine genaue Atomgewichtsbestimmung fehlt, wozu leider das zu meiner Verfügung stehende Material nicht hinreichte. Die Analysen zeigen indessen deutlich, dafs dieser Körper nicht, wie Limpricht vermuthete, Thioformylsäure sein kann, da der Ueberschufs des gefundenen Kohlenstoffgehaltes über den sich theoretisch berechnenden zu grofs ist, als dafs er durch einen Versuchsfehler erklärt werden könnte.

Die gereinigte Substanz, welche unter dem Mikroscop keine Spur fremdartiger Beimengung zeigte, krystallisirt aus ihren Lösungen in Alkohol, Aether, Essig- oder Ameisensäure in weifsen glänzenden Nadeln; die alkoholische Lösung ist gegen Lackmuspapier neutral. Die Krystalle schmelzen bei 120° C. und sublimiren bei höherer Temperatur ohne Zersetzung zu langen seideartigen Nadeln. Die trockene Substanz hat nur einen sehr schwachen Geruch, aber die Lösung in Ameisensäure hat einen starken durchdringenden Schwefelgeruch.

Die fragliche Substanz wird durch Salzsäure weder in der Kälte noch in der Hitze angegriffen, aber sie wird durch

Salpetersäure und durch Schwefelsäure leicht zersetzt; auch Lösungen von kohlensaurem Kalium oder Kalihydrat und Schwefelammonium wirken nicht auf sie ein. Die alkoholische Lösung giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, aber mit salpetersaurem Silber giebt sie einen schweren weifsen Niederschlag, welcher in Ammoniak und in siedendem Alkohol löslich ist. Es ist mir nicht gelungen, aus diesem Silbersalz eine Atomgewichtsbestimmung abzuleiten, auf welche hin sich für diese Substanz eine befriedigende Formel berechnen liefse.

Bereitung des Salpetrigsäure-Aethyläthers;

von *Sigismund Feldhaus* in Horstmar.

Der Salpetrigsäureäther kann leicht in gröfseren Mengen und sehr rein aus den salpetrigsauren Alkalien dargestellt werden.

Die Umwandlung der salpetersauren Alkalien in salpetrigsaure geschieht am Besten durch Schmelzen mit metallischem Blei. Dieses Verfahren ist von Stromeyer beschrieben, nach welchem man vier Unzen Kalisalpeter mit acht Unzen Blei in einer eisernen Pfanne unter beständigem Umrühren bei dunkeler Rothglühhitze schmilzt und nachdem das Blei zum gröfsten Theil oxydirt ist die Hitze zum sichtbaren Glühen steigert. Das hierbei auftretende Verglimmen der ganzen Masse ist bei diesen kleinen Quantitäten ganz gefahrlos. Diese Methode ist für kleine Mengen ganz vorzüglich; handelt es sich jedoch um Herstellung gröfserer Quan-

titäten des Nitrits, so ist eine kleine Abänderung in der Ausführung zu empfehlen.

Nach dem beschriebenen Verfahren wird der gröfste Theil des Nitrats in Nitrit umgeändert, ein Theil bleibt jedoch unzersetzt, während schon das Nitrit theilweise in freies Kali verwandelt worden ist. Da das freie Kali Bleioxyd aufnimmt, so enthält der ausgekochte Rückstand wechselnde Mengen Nitrat, Nitrit, Kali und Bleioxyd.

Das Nitrit kann man sehr genau mit Uebermangansäure und das freie Kali ziemlich gut mit $^1/_{10}$ Normal-Kleesäure bestimmen. In dieser Weise wurden in den ausgekochten, filtrirten, zur Trockne verdampften und geschmolzenen Glührückständen 65 bis 70 pC. Nitrit und 4 bis 5 pC. freies Kali gefunden. Das Bleioxyd betrug 1 bis $1^1/_2$ pC. Zur Controle dieser Bestimmungen wurden gewogene Mengen des Salzgemenges in salpetersaure Salze verwandelt und als solche gewogen, wobei sehr gut übereinstimmende Zahlen erhalten wurden.

Bei nicht sorgfältig möglichst zu Ende geführter Oxydation des Blei's sind oft nicht einmal 50 pC. Nitrit vorhanden.

Da es nun nach meiner Erfahrung unmöglich ist, in dieser Weise alles Nitrat in Nitrit zu verwandeln, so scheint es mir zweckmäfsiger, das Verhältnifs des Blei's zum Nitrat zu vermindern und aufserdem das Blei nicht auf einmal, sondern in kleinen Portionen zuzusetzen, wodurch das Operiren mit gröfseren Mengen gestattet ist. Bringt man nämlich ein Pfund Salpeter zum Schmelzen und setzt zwei Pfund Blei hinzu, so wird leicht die Oxydation so energisch und die Temperatur steigt so hoch, dafs der Grapenboden schmilzt und durch Auslaufen der Masse grofse Unannehmlichkeiten entstehen. Setzt man aber zu einem Pfund schmelzendem Salpeter das Blei zuerst in Portionen von zwei Unzen, später höchstens von

einer Unze und wartet die Oxydation des Blei's jedesmal ab, so zeigt sich das Erglühen immer nur schwach und es ist nicht die mindeste Gefahr dabei. Durch Umrühren befördert man die Berührung des Metalls mit dem Salz. Ein gleiches Gewicht, etwa 1 Aeq. Blei, oxydirt sich leicht und man hat dann bei vollständiger Oxydation desselben etwa die Hälfte des Salpeters in Nitrit verwandelt, von welchem nur Spuren in freies Kali verändert sind. Ich halte es für ökonomisch, nicht viel mehr Blei als ein gleiches Gewicht zuzusetzen, weil man von jetzt an eine immer gröfsere Zerstörung des Nitrits erwarten mufs. — Das unzersetzte Nitrat wird durch Krystallisation zum gröfsten Theil wieder gewonnen, und das Bleioxyd erhält man als ein sehr feines Pulver. Die Verwendung von Kalisalpeter hat vor dem billigeren Natronsalpeter den Vorzug der leichteren und vollständigeren Trennung von dem Nitrit durch Krystallisation.

Um nun aus dem Kalinitrit das Aethylnitrit zu bereiten, kann man in zweierlei Weise verfahren. Man kann zu einem Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol die Lösung des Nitrits einfliefsen lassen, oder man kann zu dem Nitrit, welches man dann am Besten in geschmolzenen nufsgrofsen Stücken verwendet, das Säuregemisch allmälig zusetzen. Der Salpetrigsäureäther entsteht hierbei sofort, ohne Anwendung von Wärme, und entweicht bei nicht gar zu niedriger Temperatur der Flüssigkeiten augenblicklich dampfförmig. Man darf die Entstehung desselben also nur in dem Mafse vor sich gehen lassen, als die Kühlvorrichtung die Verdichtung gestattet. Wegen des niedrigen Siedepunktes dieses Antheils (16,5° C.) ist die Abkühlung mit Eiswasser sehr geboten, dennoch entweicht leicht etwas Aether unverdichtet.

Folgende Zahlen mögen hier Platz finden :

1 Liter Salzlösung, worin 205 Grm. salpetrige Säure enthalten waren, wurde mit $^1/_2$ Liter Alkohol gemischt und zu

einer Mischung von 750 Grm. Schwefelsäure, 1 Liter Wasser und ½ Liter Alkohol in sehr dünnem Strahl einfliefsen lassen. Das im Dampf befindliche Thermometer stieg während dieser Destillation nicht über 18° C. Es wurden 336 Grm. Destillat erhalten; 205 Grm. salpetrige Säure geben 404 Grm. Salpetrigsäureäther.

500 Grm. geschmolzenes Kalisalz, 68 pC. Nitrit enthaltend, wurden mit 1 Liter 45procentigem Alkohol übergossen und allmälig ein Gemisch von 500 Grm. Schwefelsäure, eben so viel Alkohol und Wasser hinzufliefsen lassen; es destillirten 235 Grm., während gerade 300 Grm. hätten erhalten werden können.

Der erhaltene Salpetrigsäureäther enthält kleine Mengen Säure, wahrscheinlich Untersalpetersäure, die ihren Ursprung in dem Zerfallen von salpetriger Säure haben mag und die auf bekannte Weise entfernt werden kann. Sehr gut gelingt diefs durch Schütteln mit trockenem kohlensaurem Kali.

Da die Unze des Salpetrigsäureäthers nach diesem Verfahren auf etwa 5 Silbergroschen zu stehen kommt, so ist seine Verwendung zu dem als Arzneimittel noch viel gebrauchten Spir. aeth. nitros. auch aus ökonomischem Gesichtspunkte zu empfehlen. Nach der Vorschrift der Ph. Bor. VI dargestellt, wechselt der Gehalt des Spir. aeth. nitros. an Salpetrigsäureäther, je nach dem rascheren oder langsameren Verlauf der Destillation, zwischen 1 und 5 pC.

Ueber einige Verbindungen des Thalliums mit organischen Säuren;

von *F. Kuhlmann d. j.* *).

Darstellung. — Das kohlensaure Thallium diente mir zur Darstellung der Mehrzahl dieser Salze. Dieses kohlensaure Salz erhält man leicht und sehr rein in der Art, dafs man eine wenig concentrirte Lösung von schwefelsaurem Thallium mit Barytwasser versetzt, bis sich kein weiterer Niederschlag bildet, und dann einen Strom von Kohlensäure in die Flüssigkeit leitet. Wenn die überschüssige Kohlensäure durch Kochen verjagt ist, enthält die Flüssigkeit nur noch kohlensaures Thallium, welches sich bei langsamem Verdunsten in Form schöner platter sehr verlängerter Tafeln ausscheidet.

Allgemeine Eigenschaften. — Die Salze des Thalliums mit organischen Säuren sind bezüglich ihrer Eigenschaften den Kalium- oder den Natriumsalzen sehr ähnlich; sie sind, mit Ausnahme der Ferrocyan- und der Pikrinsäure-Verbindungen, farblos; sie sind meistens leicht löslich in Wasser und leicht krystallisirend; die Krystalle sind am Häufigsten wasserfrei, und wenig löslich in Alkohol und in Aether. Einige Salze, z. B. das oxalsaure und das weinsaure, geben bei dem Glühen einen aus Thalliumoxyd und metallischem Thallium bestehenden Rückstand.

Analyse. — Ich habe drei verschiedene Verfahren befolgt:

1) Für die Cyanverbindungen wurden der Stickstoff und der Wasserstoff bestimmt und für die Schwefelcyanverbindung aufserdem der Schwefel.

*) Compt. rend. LV, 607.

2) Die leichtlöslichen Salze — wie das neutrale weinsaure, das traubensaure, das essigsaure und das ameisensaure Salz — wurden durch Zusatz eines Ueberschusses von Chlorwasserstoffsäure zu ihrer concentrirten Lösung zu Chlorthallium umgewandelt, und dieses mit Weingeist von 0,800 spec. Gew. gewaschen und bei 100° getrocknet.

3) Ein drittes analytisches Verfahren, dessen ich mich bediente, gründet sich auf die Unlöslichkeit des Doppelsalzes aus Platinchlorid und Chlorthallium. Platinchlorid giebt mit den Thalliumsalzen einen blafs-orangefarbenen Niederschlag von jenem Doppelsalz, welches unlöslicher in Wasser ist als das Kaliumdoppelsalz, und welches die Zusammensetzung $PtCl_2$, TlCl hat. Beim Glühen entwickelt dieses Doppelsalz Chlor, welches eine kleine Menge Thallium mit sich fortreifst, und man erhält eine metallische, krystallinisch aussehende Masse, welche eine Legirung von Thallium und Platin zu sein scheint.

Zur Controle der Analysen habe ich oft den Kohlenstoff- und den Wasserstoffgehalt bestimmt. Ich habe immer die bei 100° getrockneten Salze analysirt, und als Aequivalentgewicht des Thalliums habe ich die von Lamy dafür gegebene Zahl 204 angenommen.

Oxalsaure Salze. — Das neutrale oxalsaure Salz ist ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in Aether; bei langsamem Verdunsten seiner Lösung erhält man regelmäfsig ausgebildete Krystalle: kleine flache Plättchen mit quadratischen Flächen. Bei der Analyse wurde die Oxalsäure als oxalsaurer Kalk bestimmt, welcher in kohlensauren Kalk umgewandelt wurde. Die Zusammensetzung ist $C_4Tl_2O_8$.

Erhitzt man eine Lösung des neutralen oxalsauren Salzes mit Oxalsäure, so erhält man ein etwas weniger lösliches Salz, das in glimmerartigen Blättchen krystallisirt und in der

Wärme leicht verwittert; es ist das saure oxalsaure Salz, dessen Formel C_4HTlO_8 ist.

Weinsaure Salze. — Das neutrale weinsaure Salz ist zerfliefslich und krystallisirt nur schwierig; es ist wenig löslich in Alkohol. Die Krystalle sind wasserfrei; bei dem Erhitzen auf 170° verkohlen sie; bei höherer Temperatur geben sie gelbes Oxyd und etwas reducirtes Metall. Schon die Einwirkung der Luft scheint dieses Salz zu verändern, welches sich allmälig schwärzt.

Ueberschüssige Weinsäure fällt aus einer Lösung von neutralem weinsaurem Thallium das saure Salz krystallinisch; das letztere ist weniger löslich als das neutrale Salz. Seine Zusammensetzung ist $C_8H_5TlO_{12}$; seine Krystalle haben die Form stark abgeplatteter Prismen.

Durch Erwärmen von Antimonoxyd mit einer Lösung von saurem weinsaurem Thallium erhält man eine Art von Thallium-Brechweinstein. Diese Verbindung ist ein ziemlich lösliches Salz, welches in Nadeln krystallisirt und bei dem Trocknen in der Wärme verwittert.

Das traubensaure Salz ist leichtlöslich in Wasser und giebt gruppirte Krystalle, welche dem prismatischen System anzugehören scheinen.

Das äpfelsaure Salz ist sehr zerfliefslich, schmilzt unterhalb 100°, krystallisirt nur langsam.

Das citronensaure Salz ist zerfliefslich, krystallisirt schwierig in seideartigen Büscheln, ist etwas löslich in Alkohol. Seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_5Tl_3O_{14}$.

Das ameisensaure Salz ist sehr leichtlöslich in Wasser, schmilzt unterhalb 100° ohne Zersetzung; seine Zusammensetzung entspricht der Formel C_2HTlO_4.

Das essigsaure Salz ist zerfliefslich, krystallisirt schwierig beim langsamen Verdampfen der Lösung bei 100°, behält stets einen schwachen Geruch nach Essigsäure, ist sehr löslich

in heifsem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten dieser Lösung in seideartigen Nadeln.

Das valeriansaure Salz zeigt die gröfste Aehnlichkeit mit dem essigsauren.

Das benzoësaure Salz krystallisirt in perlmutterartigen Blättchen, ist nicht flüchtig.

Das harnsaure Salz ist durch seine beträchtliche Unlöslichkeit characterisirt.

Das pikrinsaure Salz krystallisirt in seideartigen Blättern, welche den Krystallen des pikrinsauren Kali's ähnlich sind.

Cyanverbindungen. — Das Cyanthallium läfst sich als ein krystallinischer Niederschlag erhalten, indem man eine concentrirte Lösung von Cyankalium allmälig zu einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Thallium setzt, oder durch Sättigen des Thalliumoxydes mit Cyanwasserstoffsäure. Es ist in Wasser und in Alkohol löslich.

Setzt man eine concentrirte Lösung von Ferrocyankalium zu einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Thallium, so erhält man kleine Krystalle von Ferrocyanthallium, welche in überschüssigem Ferrocyankalium löslich sind.

Das Schwefelcyanthallium wurde erhalten durch Anwendung von Schwefelcyankalium an der Stelle des Ferrocyankaliums. Seine Zusammensetzung ist $CyTlS_2$; es giebt mit Eisensalzen dieselbe Reaction wie das Schwefelcyankalium.

Das cyansaure Salz läfst sich leicht in kleinen glänzenden Blättchen erhalten, indem man eine Lösung von essigsaurem Thallium zu einer alkoholischen Lösung von cyansaurem Kali setzt. Es ist löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol; seine Zusammensetzung ist C_2NTlO_2.

Hr. de la Provostaye war so gütig, für einen Theil der hier beschriebenen Salze mir, was ihm die krystallo-

graphische Betrachtung derselben ergab, mitzutheilen; die von ihm gefundenen Resultate sind in dem nachfolgenden Aufsatz enthalten.

Ueber die Krystallform einiger Thalliumsalze;

von *F. de la Provostaye**).

Traubensaures Salz. — Das traubensaure Thallium bildet kleine in Gruppen zusammengewachsene Krystalle, welche so in eine Art Kruste eingewachsen sind, dafs es sehr schwierig ist, sie zu isoliren. An einem etwas weniger übel abgelösten Krystall schienen sich die Winkel bestimmen zu lassen :

$T : M = 130^0$ ungefähr; $T' : M' = 130^0$ ungef.; $M : M' = 100^0$ ungef.

Das neutrale traubensaure Ammoniak zeigt die Winkel :

$T : M = 130^0\ 15'$; $T' : M' = 130^0\ 15'$; $M : M' = 99^0\ 30'$.

Saures weinsaures Salz. — Dieses Salz bildet kleine stark abgeplattete Prismen, deren Messung äufserst schwierig ist. Ich habe gefunden :

$h : M = 123^0$, $\quad q : q' = 108$ bis 110^0,
$M : T = 147^0$, $\quad h : q = 125$ „ 126^0;

aber diese Winkel sind sehr wenig genau. Es zeigt sich immer eine Unsicherheit von ungefähr 2^0.

Die Krystalle des sauren weinsauren Kali's und des sauren weinsauren Ammoniaks zeigen nur wenig verschiedene Winkel. Wenn man die Minuten vernachlässigt, hat man :

$h : M = 125^0$, $\quad q : q' = 110^0$,
$M : T = 145^0$, $\quad h : q = 125^0$.

*) Compt. rend. LV, 610.

Es ist sehr zu wünschen, dafs man, indem man mit gröfseren Mengen Substanz arbeitet, einige Krystalle von traubensaurem und von saurem weinsaurem Kali erhalte, welche eine genaue Bestimmung zulassen. Es wäre von grofser Wichtigkeit, sich mit Bestimmtheit über den Isomorphismus aussprechen zu können, welcher nach den vorhergehenden, leider allzu unvollständigen Messungen stattzufinden scheint.

Neutrales weinsaures Salz. — Die Krystallform des neutralen weinsauren Salzes scheint von der des neutralen weinsauren Kali's und von der des neutralen weinsauren Ammoniaks (welche beiden letzteren Salze verschiedene Form haben) verschieden zu sein. Folgende Winkel — welche man jedoch nur als grobe Annäherungen betrachten darf, da die Krystalle Zwillinge sind — sprechen für diese Behauptung :

$M : M' = 120^0$ $\quad$ $h : n = 131^0$

$h : M = 120^0$ $\quad$ $M : n = 110^0$.

Man kann diese Winkel mit den von mir für das neutrale weinsaure Kali (Ann. chim. phys. [3] III, 143) und für das neutrale weinsaure Ammoniak (daselbst, 137) vergleichen. Jedenfalls ist zu bemerken, ohne dafs ich jedoch daraus irgend eine Schlufsfolgerung ziehen möchte, dafs die Krystallform des neutralen weinsauren Thalliums sich in merkwürdiger Weise der des ätherweinsauren Kali's (daselbst, 139) nähert :

	Neutrales weinsaures Thallium :		Aetherweinsaures Kali :
	$h = \infty \breve{P} \infty$		$h = \infty \breve{P} \infty$
	$M = \infty \breve{P} 2$		$M = \infty \breve{P} 2$
	$n = 2 \breve{P} \infty$		$n = \breve{P} \infty$
	Winkel		
	beobachtet	berechnet	Winkel des ätherweins. Kali's
$h : n$	131^0	$129^0\ 51'$	$h : n = 112^0\ 39'$
$h : M$	120^0	$119^0\ 56'$	$h : M = 119^0\ 56'$
$M : M'$	120^0	$120^0\ 8'$	$M : M = 120^0\ 8'$.
$M : n$	110^0	$108^0\ 39'$	

Die Axen sind dieselben :

$$a : b : c = 0{,}417 : 1 : 0{,}288.$$

Das oxalsaure Salz bildet kleine flache Lamellen, deren gegenüberliegende Flächen fast quadratische sind. Es wurde eine Fläche *n* wahrgenommen, die zu *h* unter etwa 100° geneigt ist; aber diese Bestimmung ist nur auf 3 bis 4° annähernd.

Das kohlensaure Salz bildet flache, leicht zerbrechliche Blätter, ohne Endbegrenzung, oder vielmehr deren Enden immer abgebrochen sind. Zwei von den vier verticalen Flächen sind breiter und besser ausgebildet als die beiden anderen, welche schmal und gestreift sind und zu den ersteren unter 128 bis 130° geneigt zu sein scheinen.

Das essigsaure Salz bildet warzige Massen, *das citronsaure Salz* seideartig aussehende Warzen. *Die Schwefelcyanverbindung* bildet kleine glänzende Blättchen, welche prismatisch zu sein scheinen, die aber zu dünn für Messungen am Goniometer sind.

Neue Beobachtungen über das Thallium;

von *A. Lamy* *).

Den früher **) gemachten Angaben über die physikalischen Eigenschaften des Thalliums haben wir noch Folgendes hinzuzufügen. Dieses Metall ist eben so wenig zähe, als es hämmerbar ist. Sein specifisches Gewicht ist = 11,862, die

*) Compt. rend. LV, 836.

**) Diese Annalen CXXIV, 215. *D. R.*

specifische Wärme = 0,0325 *), das Aequivalentgewicht = 204. Das Thallium und seine Verbindungen sind diamagnetisch. Bei den Versuchen, welche diese Eigenschaft aufser Zweifel stellten, bemerkte man, dafs die in dem Metall durch das Unterbrechen und Schliefsen des galvanischen Stromes hervorgebrachten Inductionseffecte sehr wenig intensiv sind, und somit dieser Körper unter die schlechten Leiter der Electricität und der Wärme zu zählen ist.

Vom chemischen Gesichtspunkt aus ist das Thallium bestimmt characterisirt durch die Reactionen, welche die Salze seiner niedrigsten Oxydationsstufe zeigen.

Die wässerigen Lösungen dieser Salze werden weder durch Alkalien noch durch gelbes oder rothes Blutlaugensalz in genügend verdünnter oder saurer Lösung gefällt. In den Lösungen dieser Salze bringt Chlorwasserstoffsäure einen weifsen Niederschlag von wenig löslichem Thalliumchlorür hervor; Jodkalium fällt ein gelbes Jodür, Platinchlorid ein Chlordoppelsalz, welche beiden Verbindungen noch weniger löslich sind; chromsaures Kali fällt ein gelbes chromsaures Salz, welches sich kaum in überschüssigem Alkali löst.

Schwefelwasserstoff ist auf die sauren Lösungen der genannten Salze anscheinend ohne Einwirkung; er scheidet aus neutralen Lösungen einen Theil des Metalls in der Form einer schwärzlich-grauen, an der Luft sich leicht verändernden

---

*) Regnault (Compt. rend. LV, 887) fand die specifische Wärme des Thalliums in zwei Versuchen = 0,03349 und 0,03361, im Mittel = 0,03355. Das Product aus dieser Mittelzahl in das Aequivalentgewicht 204 ist = 6,84, nahezu eben so grofs wie das bei den Alkalimetallen sich ergebende. Nach Regnault gaben seine Bestimmungen die spec. Wärme des Thalliums etwas zu grofs, weil das Metall sich bei 100° mit etwas Oxyd überzieht, welches bei dem nachherigen Eintauchen in Wasser durch Verbindung mit diesem etwas Wärme frei werden läfst.

D. R.

Schwefelverbindung ab; und auf alkalische Lösungen dieser Thalliumsalze wirkt er wie Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium ein, unter Abscheidung des Thalliums in der Form von schwarzem Schwefelthallium, welches sich leicht am Boden des Gefäfses ansammelt und in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium unlöslich ist.

Endlich fällt das Zink das Thallium aus seinen verschiedenen Lösungen, namentlich aus der des schwefelsauren Salzes, in glänzenden, manchmal sehr verlängerten und verzweigten Blättchen. Unter denselben Umständen zeigen Zinn und selbst Eisen keine ähnliche Wirkung.

Das Thallium kann sich mit Sauerstoff wenigstens nach zwei Verhältnissen vereinigen, unter Bildung von zwei Oxyden, unter welchen das Oxyd TlO das wichtigste ist.

Thalliumoxyd. — Dieses Oxyd ist löslich in Wasser, welches es alkalisch und caustisch macht; es absorbirt die Kohlensäure aus der Luft, und bildet damit ein in Alkohol unlösliches kohlensaures Salz. Im festen Zustand ist es gelb oder schwarz, je nachdem es wasserhaltig ist oder nicht. Seine farblose Lösung läfst bei dem Verdunsten im leeren Raum lange Bündel gelblicher prismatischer Nadeln sich abscheiden, welche bei längerer Dauer der Verdunstung sich schwärzen, so dafs man bei einem gewissen Grade des Eintrocknens ein sonderbar aussehendes scheckiges Gemenge von schwarzen und gelben Krystallen erhält. Dieses Oxyd schmilzt oberhalb 300° zu einer braunen flüchtigen Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten zu einer dem Glas oder Porcellan fest anhaftenden gelben Masse erstarrt. In Wirklichkeit greift es diese Substanzen an, unter Vereinigung mit einem Theile der darin enthaltenen Kieselsäure.

Thallium-Alkoholat. — Erhitzt man wasserfreien Alkohol mit trockenem Thalliumoxyd, so löst sich das letztere nicht nur auf, sondern es bildet sich auch eine merkwürdige Ver-

bindung, welche wir als Thallium-Alkoholat (*alcool thallique*) bezeichnen werden, auf Grund der Analogie in der Zusammensetzung, welche wir für sie und die als Kalium-Alkoholat (*alcool potassique*) bezeichnete krystallinische Verbindung vermuthen.

Das Thallium-Alkoholat bildet ein klares Oel von caustischem Geschmack, grofsem specifischem Gewicht und starkem Lichtbrechungsvermögen. Das specifische Gewicht ist = 3,50 und das Lichtbrechungsvermögen dem des Schwefelkohlenstoffs kaum nachstehend. Die Verbindung ist wenig löslich in kaltem Alkohol; sie zersetzt sich in Berührung mit Wasser unter Umwandlung zu einer verhältnifsmäfsig sehr voluminösen schönen gelben Masse, die Nichts Anderes als reines Thalliumoxyd ist.

Schwarzes Hyperoxyd. — Bei vollständiger Verbrennung des Thalliums in Sauerstoff entsteht ein schwarzes Oxyd, welchem nach unseren Analysen die Zusammensetzung TlO_3 zukommt. Dieses Trioxyd ist unlöslich, und ohne Einwirkung auf die Pflanzenfarben. Es schmilzt in der Hellroth-Glühhitze, wobei es gleichsam aufkocht und Sauerstoff entwickelt. Mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure kann es wenig beständige Salze bilden, welche schon durch Berührung mit Wasser theilweise Zersetzung erleiden und bei Einwirkung der Wärme Chlor und Sauerstoff entwickeln.

Braunes Hyperoxyd. — Setzt man ein Alkali zu einer Lösung von Thalliumchlorid Tl_2Cl_3, so scheidet sich ein braunes Hyperoxyd ab, während Thalliumoxyd TlO in Lösung bleibt, wenn die Flüssigkeit hinreichend verdünnt ist. Dieses Hyperoxyd ist, ebenso wie das vorhergehende, unlöslich. Wie dieses, vereinigt auch es sich, aber viel leichter, mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Es ist in chemischer Beziehung von dem schwarzen Hyperoxyd nur durch den Gehalt an 1 Aeq. Wasser verschieden, welches es in

starker Hitze ohne erhebliche Veränderung seiner Farbe verliert.

Kohlensaures Salz, TlO, CO_2. — Das kohlensaure Thallium löst sich in Wasser, im Verhältnifs von 5,23 Grm. wasserfreies Salz auf 100 Grm. Wasser bei 18°, und von 22,4 Grm. Salz auf 100 Grm. Wasser bei 100°,8. Es krystallisirt in langen abgeplatteten prismatischen Nadeln, welche leicht zerreiblich sind, gelblich-graue Farbe besitzen und leicht zu einer grauen Masse von 7,06 spec. Gewicht schmelzen.

Schwefelsaures Salz, TlO, SO_3. — Dieses Salz krystallisirt in schönen schiefen rhombischen Prismen, welche beim Erhitzen decrepitiren, und bei einer der Rothglühhitze nahe liegenden Temperatur ohne Zersetzung schmelzen. Die erkaltete Masse ist glasig, durchscheinend, und ergab das spec. Gewicht 6,77. Die Löslichkeit des schwefelsauren Salzes ist etwas weniger grofs als die des kohlensauren Salzes, und ihre Zunahme, wie diefs auch für das letztere Salz der Fall ist, der der Temperatur nahezu proportional.

Salpetersaures Salz, TlO, NO_5. — Das salpetersaure Salz ist das löslichste unter den von uns untersuchten Thalliumsalzen. 100 Grm. Wasser lösen davon 9,75 Grm. bei 18° und 580 Grm. bei 107°. Es krystallisirt in matt-weifsen prismatischen Bündeln und kann zu einer ganz durchsichtigen glasigen Masse schmelzen. Das spec. Gewicht ist = 5,8.

Thalliumchlorür, TlCl. — Chlor und Thallium können sich wenigstens nach drei Verhältnissen verbinden. Die beständigste unter diesen Verbindungen ist das Chlorür TlCl; sie ist weifs und zeigt viele Analogie mit dem Chlorsilber, sowohl bezüglich der Leichtigkeit, mit welcher sie sich aus den Flüssigkeiten absetzt, in welchen sie als Niederschlag entstanden war, als in ihrem Ansehen, ihrer Biegsamkeit und Durchsichtigkeit nach dem Schmelzen. Aber dieses Thalliumchlorür ist etwas löslich in Wasser, namentlich

in heifsem, so dafs man es leicht im krystallinischen Zustand erhalten kann. Nach dem Schmelzen hat es das specifische Gewicht = 7,02.

Thalliumsesquichlorür, Tl_2Cl_3. — Diese Verbindung bildet schöne gelbe sechsseitige Blätter, welche in schwach angesäuertem Wasser ohne Zersetzung, im Verhältnifs von 4 bis 5 Th. der Verbindung auf 100 Th. Wasser, bei 100° löslich sind. Sie schmilzt oberhalb 400° zu einer braunen flüchtigen Flüssigkeit, welche zu einer braungelben Masse von 5,90 spec. Gewicht erstarrt. Die wässerige Lösung giebt mit Alkalien und kohlensauren Alkalien einen braunen Niederschlag.

Die eben beschriebenen Chlorverbindungen können noch 1 bis 1,5 Aeq. Chlor unter Bildung von Hyperchloriden absorbiren, welche wenig beständig sind und schon beim Erwärmen zersetzt werden.

Ueber die Farbenveränderungen der Chromoxydsalzlösungen;

von *M. Siewert.*

Die verschiedenen Ansichten, welche bisher über diese Erscheinungen veröffentlicht wurden, wollten mich nie ganz befriedigen, und da ich mich seit langer Zeit mit Untersuchung der Chromverbindungen beschäftigt hatte, so habe ich mich auch ursprünglich zu eigener Belehrung über diesen fraglichen Punkt mit einigen Versuchen beschäftigt, deren Resultate ich hier mittheilen will, um darauf meine Ansicht über den Gegenstand zu gründen. Ich sende erst in Kürze

die Ansichten vorauf, die von den einzelnen Forschern über die Farbenveränderung des Chromalauns entwickelt wurden. Berzelius leitete dieselbe von dem Vorhandensein verschiedener Modificationen des Chromoxydes, Schrötter vom verschiedenen Wassergehalt des krystallisirten violetten und des amorphen grünen Salzes, Krüger und Löwel von verschiedenem Säuregehalt ab; nach des letzteren Ansicht ist diefs jedoch nicht der einzige Grund, indem er glaubt, dafs die Farbenveränderung von dem Zusammenwirken der verschiedenen Sättigungsverhältnisse, des Wassergehaltes und des Vorhandenseins der verschiedenen Modificationen des Chromoxydes abhängig sei.

Wie ich über die Ansicht von Berzelius, das Vorhandensein verschiedener Modificationen betreffend denke, habe ich schon in einer früheren Arbeit *) ausgesprochen. Gegen Schrötter's Ansicht vom verschiedenen Wassergehalt opponirten sich Berzelius, Löwel, Otto und Andere, indem sie als Beweis beibrachten, dafs unveränderter Chromalaun aus seiner frisch bereiteten Lösung gefällt werde, wenn man dieser wasserentziehende Flüssigkeiten als Fällungsmittel, z. B. Alkohol, concentrirte Schwefelsäure, zusetze. Die Angabe Krüger's **), dafs durch Behandlung der durch Kochen grün gefärbten Chromalaunlösung mit Alkohol nur Schwefelsäure vom Alkohol aufgenommen werde, so dafs eine farblose Flüssigkeit über einem grünen ölartigen Niederschlage entstehe, habe ich nie bestätigt gefunden, da, wie ich gleich zeigen werde, der Alkohol nicht Schwefelsäure entziehend wirkt, sondern nur dazu dient, zwei verschiedene, schon durch das Kochen gebildete neue Verbindungen zu scheiden,

*) Zeitschrift f. ges. Naturwiss. XVIII, 244.

**) Pogg. Ann. LXI, 218.

von denen die eine mehr oder weniger in Alkohol löslich ist, als die andere.

Chromalaunkrystalle mit absolutem Alkohol übergossen zeigten sich selbst nach mehrtägiger Digestion unverändert. Der Versuch wurde nun dahin geändert, dafs 20 CC. absoluter Alkohol zu 10 CC. Chromalaunlösung von verschiedener Concentration hinzugesetzt wurden, oder, wenn dieselbe Concentration eingehalten wurde, die Dauer, während welcher das Salz vor dem Alkoholzusatz in Auflösung erhalten worden war, abgeändert wurde.

1) Drei Proben einer frisch bereiteten Lösung, in 10 CC. 1,6741 Grm. krystallisirten Salzes enthaltend, lieferten auf Zusatz von 20 CC. Alkohol und 10 Minuten dauerndem Stehenlassen je 1,6200 Grm., 1,6190 Grm. und 1,6020 Grm. = 96,77; 96,76; 95,69 pC. eines violettrothen Niederschlages, der sich bei der Analyse als reiner Chromalaun erwies.

1,5 Grm. gaben 0,4834 Grm. SO^3, 0,23215 Grm. Cr^2O^3 und 0,1378 Grm. KO.

	Gefunden	Berechnet
SO^3	32,23	32,07
Cr^2O^3	15,47	15,28
KO	9,19	9,42
Verlust = HO	43,11	43,28
	100,00	100,00.

Da die von den drei Niederschlägen gewonnenen alkoholischen Filtrate nur sehr geringe Mengen Substanz in Lösung hielten, wurden sie vereinigt und die Quantitäten der einzelnen Bestandtheile im Ganzen bestimmt, und so die Summe des Verlustes jener drei einzelnen Versuche erhalten, während sich das Verhältnifs von $SO^3 : Cr^2O^3 : KO$, wie vorauszusehen war, = 4 : 1 : 1 ergab.

2) Aus einer anderen Lösung, von der 10 CC. 1,9120 Grm. Chromalaun enthielten, wurden auf Zusatz von 20 CC. absoluten Alkohols zur eben bereiteten Lösung 1,8361 Grm.

= 96,03 pC., nach achttägigem Stehenlassen 1,5280 Grm. = 79,92 pC., nach vierwöchentlichem Stehenlassen 1,3363 Grm. = 69,89 pC. krystallinischer Niederschläge erhalten, die eine etwas verschiedene Farbe hatten, indem der erstere violettroth, der letztere mehr blaugrün war. Ob letzterer noch unzersetzter Chromalaun gewesen, wurde nicht untersucht. Jedenfalls deutet dieses verschiedene Verhalten der frisch bereiteten und der älteren Lösung gegen Alkohol darauf hin, dafs selbst ohne Anwendung höherer Temperatur in dem in Lösung befindlichen Salze eine Veränderung stattgefunden haben müsse.

3) 10 CC. Lösung, enthaltend 1,6741 Grm. Chromalaun, wurden zwei Stunden unter Zusatz des verdampfenden Wassers im Wasserbade gekocht, darauf nach dem Erkalten mit 20 CC. absoluten Alkohols versetzt und nach 10 Minuten dauerndem Stehenlassen die grüne Flüssigkeit von dem ölartigen grünen Niederschlage durch Filtration geschieden, letzterer mehrmals mit Alkohol noch gewaschen und lufttrocken gewogen; dasselbe betrug 0,8010 Grm. Nach der Wägung wurde die Masse in Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und die einzelnen Bestandtheile nach den üblichen quantitativen Methoden bestimmt, indem zuerst das Chromoxyd, sodann Schwefelsäure und Kali abgeschieden wurden. Die Analyse ergab :

SO^3	0,31050 Grm.	=	38,76 pC.	18 At.
Cr^2O^3	0,15718 „	=	19,62 „	5 „
KO *)	0,11584 „	=	14,88 „	6 „
Verlust = HO	0,21748 „	=	26,74 „	55 „
	0,80100 Grm.		100,00 pC.	

*) Die in dieser Arbeit gegebenen Zahlen für Cr^2O^3 und KO sind nicht die ursprünglich gefundenen, sondern die durch Berechnung sich ergebenden, weil ich früher gezeigt habe, dafs man aus alkalihaltiger Flüssigkeit kein reines Chromoxyd durch Ammoniak

Nachdem im Filtrat der Alkohol zum gröfsten Theil durch Verdunsten entfernt war, wurden die Bestandtheile in gleicher Weise bestimmt und gefunden :

SO^3	0,23547 Grm.	=	26,97 pC.	14 At.
Cr^2O^3	0,10074 „	=	11,54 „	3 „
KO	0,04030 „	=	4,62 „	2 „
Verlust = HO	0,49659 „	=	56,87 „	
	0,87310 Grm.		100,00 pC.	

4) 10 CC. Lösung, enthaltend 1,9120 Grm. Chromalaun, wurden eine Stunde gekocht, nach Ersatz des verdampfenden Wassers mit 20 CC. absoluten Alkohols gefällt und nach 10 Minuten durch Filtration die grüne Flüssigkeit vom Ausgeschiedenen getrennt. Das Filtrat trübte sich durch den zum Waschen benutzten Alkohol. Der Niederschlag war nicht zerfliefslich und betrug lufttrocken 0,9510 Grm. Seine Analyse ergab :

SO^3	0,36120 Grm.	=	37,98	18 At.
Cr^2O^3	0,18664 „	=	19,62	5 „
KO	0,13684 „	=	14,84	6 „
HO	0,26682 „	=	28,06	60 „
	0,95100 Grm.		100,00.	

Das Filtrat erwies sich bei der Analyse zusammengesetzt aus :

SO^3	0,23232 Grm.	=	62,54	14 At
Cr^2O^3	0,09954 „	=	26,80	3 „
KO	0,03964 „	=	10,66	2 „
	0,37150 Grm.		100,00.	

5) 10 CC. Lösung, enthaltend 1,9120 Grm. Chromalaun, wurden drei Stunden gekocht, im übrigen wie 4) behandelt. Das Filtrat blieb klar. Der Niederschlag wog 0,8726 Grm. und bestand aus :

---

fällen könne; es wurde daher stets nach dem Glühen des Chromoxydes dessen Gehalt an chromsaurem Kali durch Titrirung bestimmt.

SO^3	0,33740 Grm.	=	38,66 pC.	18 At.	
Cr^2O^3	0,17145 „	=	19,64 „	5 „	
KO	0,13197 „	=	15,12 „	6 „	
HO	0,23178 „	=	26,58 „	55 „	
	0,87260 Grm.				

Das Filtrat ergab sich bei der Analyse zusammengesetzt aus :

SO^3	0,2552 Grm.	=	61,66 pC.
Cr^2O^3	0,1125 „	=	27,18 „
KO	0,0462 „	=	11,16 „

6) 10 CC. Lösung, enthaltend 1,9120 Grm. Chromalaun, fünf Stunden gekocht, im übrigen gleich *4*) behandelt, lieferten mit Alkohol einen Niederschlag von 0,4690 Grm. Gewicht; derselbe bestand aus :

SO^3	0,15986 Grm.	=	34,09 pC.	18 At.	
Cr^2O^3	0,08322 „	=	17,95 „	5 „	
KO	0,06209 „	=	13,23 „	6 „	
HO	0,16383 „	=	34,73 „	80 „	
	0,46900 Grm.		100,00 pC.		

Die Uebereinstimmung der Resultate für die durch Alkohol erhaltenen Niederschläge tritt wegen des verschiedenen Wassergehaltes der einzelnen nach dieser Art der Bereitung zu wenig hervor; berechnet man aber die procentische Zusammensetzung von *3*, *4*, *5*, *6* auf wasserfreie Substanz, so erhält man :

	3)	*4*)	*5*)	*6*)		Berechnet
SO^3	53,21	52,79	52,65	52,38	18 At.	52,09
Cr^2O^3	26,93	27,29	26,59	27,27	5 „	27,50
KO	19,86	19,92	20,76	20,35	6 „	20,41
	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00.

Bei der Zusammenstellung der Resultate, die für die festen Bestandtheile der Filtrate *3*, *4*, *5* gewonnen wurden, ergeben sich folgende Zahlen :

	3)	4)	5)		Berechnet
SO^3	62,56	62,54	61,66	14 At.	63,49
Cr^2O^3	26,74	26,80	27,18	3 „	25,85
KO	10,70	10,66	11,16	2 „	10,66
	100,00	100,00	100,00		100,00.

Es wurde also durch Alkohol aus der durch Kochen grün gefärbten Chromalaunlösung ein Körper abgeschieden, der sich durch die Formel ausdrücken liefse :

a) $6\,KO\,.\,SO^3 + 5\,Cr^2O^3\,.\,12\,SO^3$,

während in Lösung blieb :

b) $2\,KO\,.\,SO^3 + 3\,Cr^2O^3\,.\,12\,SO^3$.

Diese Formeln scheinen ziemlich unwahrscheinlich, aber wenn sie auch den chemischen Procefs, der beim Kochen der Chromalaunlösung stattgefunden hat, nicht zu erklären im Stande sein, so zeigen sie wenigstens, dafs eine viel tiefer eingreifende Reaction beim Kochen eingetreten ist, als man bisher angenommen hat. Es ist allerdings damit immer noch nicht bewiesen, dafs durch das Kochen wirklich der gewöhnliche Chromalaun auf diese Weise gespalten wurde, sondern nur, dafs durch Alkohol diese Körper geschieden werden, vielleicht als Producte einer secundären Zersetzung, die durch Mitwirkung des Alkohols hervorgerufen war. Eine Verbindung $5\,Cr^2O^3\,.\,12\,SO^3$ spricht so gegen alle Analogie, dafs sie vorläufig nicht angenommen werden kann, und es ist für *a*) die Formel

$$6\,KO\,.\,SO^3 + 2\,(Cr^2O^3\,.\,3\,SO^3) + 3\,(Cr^2O^3\,.\,2\,SO^3)$$

wahrscheinlicher.

Für *b*) läfst sich noch schwieriger eine Formel finden, wenn man nicht die Existenz eines vierdrittelsauren, oder eines doppelt-schwefelsauren Chromoxydes annehmen will, also entweder

$2\,KO\,.\,SO^3 + 2\,(Cr^2O^3\,.\,3\,SO^3) + (Cr^2O^3\,.\,6\,SO^3)$ oder

$2\,KO\,.\,SO^3 + 3\,(Cr^2O^3\,.\,4\,SO^3)$ oder

$2\,(KO\,.\,2\,SO^3) + 2\,(Cr^2O^3\,.\,3\,SO^3) + (Cr^2O^3\,.\,4\,SO^3)$,

Verbindungsverhältnisse, die bisher noch nicht beim Chromoxyd beobachtet sind.

Es fragte sich nun, ob es wesentlich bei der Spaltung des neutralen Chromoxydsalzes wäre, dafs noch ein anderes neutrales Salz vorhanden sei, welches dadurch, dafs es ein saures Salz zu bilden im Stande ist, die Aufhebung des Neutralitätsverhältnisses zwischen Chromoxyd und Säure bedinge. Diefs scheint nicht der Fall zu sein, obgleich ich anfangs darin den Grund der Erscheinung suchte. Wäre es nämlich der Fall, dann müfsten sich in der alkoholischen Lösung so viel Atome sauren schwefelsauren Kali's haben finden müssen, als im Niederschlage Atome basisch-schwefelsauren Chromoxydes. Diefs scheint nach obigen Analysen nicht der Fall gewesen zu sein; denn sonst hätte bei *b*) das Atomverhältnifs von $SO^3 : Cr^2O^3 : KO = 18 : 4 : 3$ sein müssen. Es ist jedoch bekannt, dafs es sehr schwer ist, aus wässeriger Lösung saures schwefelsaures Kali zur Krystallisation zu bringen, indem man neutrales Salz in verdünnter Schwefelsäure auflöst; denn lange ehe die Concentration erreicht ist, bei welcher das saure Salz anschiefst, hat sich wieder das schwerer lösliche neutrale Kalisalz abgeschieden. Es liegt daher das Fabrikgeheimnifs, schnell und gut krystallisirtes saures schwefelsaures Kali zu erzeugen, darin, dafs man neutrales Salz mit der nöthigen Menge Schwefelsäure zusammenschmilzt und die Schmelze sodann in Wasser löst. Ja, es kann durch zu langes Kochen die gebildete Verbindung des sauren Salzes wieder aufgehoben werden. Es ist somit nicht gut anzunehmen, dafs der zweite Bestandtheil des Chromalauns, das schwefelsaure Kali, irgend eine Rolle vermöge seiner Verwandtschaft zu freier oder gebundener Schwefelsäure spielen sollte. Es mufs also im schwefelsauren Chromoxyd selbst der Grund zur Spaltung liegen, und ich glaube ihn darin zu finden, dafs das Chromoxyd die Eigen-

schaft aller Sesquioxyde theilt, lieber basische und saure Salze zu bilden, als neutrale, wefshalb es auch so schwer ist, wirklich neutrale Sesquioxydsalze darzustellen. Es wäre in diesem Falle nur wunderbar, dafs sich saure und basische Verbindungen in derselben Lösung befinden sollten, ohne sich wieder zu einer neutralen zu vereinigen. Und doch scheint diefs der Fall zu sein. Saure schwefelsaure Chromoxydlösungen sind grün und haben ein anderes Lösungsverhältnifs, als das schwer krystallisirende blaue Salz; basische Lösungen andererseits sind ebenfalls grün, und können, ohne fest zu werden, viel weiter abgedampft werden, als dem Lösungsverhältnifs des neutralen Salzes entspricht. Giefst man beide zusammen, so bleibt die Mischung ebenfalls grün, und krystallisirt selbst nach langer Zeit nicht, weil sogar, wenn die Neutralität gerade getroffen wäre, nun gleichsam eine übersättigte Lösung entstanden ist, aus der das an und für sich schwer krystallisirende neutrale Salz nicht krystallisiren kann. Hat sich aber das Neutralitätsverhältnifs durch längeres Stehenlassen der Lösung wieder hergestellt, so genügt der Zusatz von einigen Tropfen Alkohol, um dasselbe zur Abscheidung zu bringen. Hat man einmal das neutrale Salz in fester Form abgeschieden, so wird es selbst durch Kochen mit Alkohol nur in dem Mafse zersetzt, als es in diesem löslich ist; die vom Alkohol nicht gelöste Menge zeigt nach dem Auflösen in Wasser noch blaue Farbe und wird durch Alkohol unverändert aus dieser Lösung wieder gefällt. Es wird also nur die *Lösung des Salzes* bei einer Temperatur von circa 80° C. zersetzt, nicht aber das feste Salz. Letzteres schmilzt erst bei höherer Temperatur in seinem Krystallwasser und wird nach Abgabe eines Theiles desselben grün und schliefslich bei schwachem Glühen violettroth, indem es in das neutrale wasserfreie Salz übergeht.

Da das krystallisirte blaue schwefelsaure Chromoxyd beim Kochen mit absolutem Alkohol nicht zersetzt wird, so scheint mir damit der Beweis geliefert, dafs Wasserverlust nicht der Grund sein könne, der die Umwandlung der blauen in die grüne Farbe bedinge. Es wurden daher die Krystalle in möglichst wenig Wasser unter Mitwirkung der Wärme gelöst, der absolute Alkohol, mit dem die Krystalle schon vorher gekocht gewesen waren, wieder zugegeben und so lange im Wasserbade gekocht, bis die wenigen Krystalle, welche sich anfangs auf den Alkoholzusatz abgeschieden hatten, wieder verschwunden waren. Da nach dem Erkalten aus der alkoholischen Flüssigkeit kein ölartiger Körper abgeschieden wurde, ein Zeichen, dafs selbst das basisch-schwefelsaure Chromoxyd für sich in Alkohol ziemlich leicht löslich ist, so wurde die Wirkung des Aethers zu Hüfe gezogen. Der auf Zusatz desselben ausgeschiedene grüne Syrup bestand aus :

SO^3	0,4803 Grm.	=	56,47 pC.	12 At.
Cr^2O^3	0,3703 „	=	43,53 „	5 „
	0,8506 Grm.		100,00.	

Eine zweite Menge durch Aether gefällter basischer Verbindung wurde nochmals in wenig Wasser gelöst, mit Alkohol gekocht und wieder mit Aether gefällt und darauf analysirt; sie bestand aus :

					Berechnet
SO^3	0,1558 Grm.	=	55,35 pC.	12 At.	55,81
Cr^2O^3	0,1257 „	=	44,65 „	5 „	44,19
	0,2815 Grm.		100,00		100,00.

Es wurde also beim Kochen des schwefelsauren Chromoxydes allein eine eben solche Spaltung des neutralen Salzes hervorgerufen und eine Verbindung von der Form $5\,Cr^2O^3 . 12\,SO^3$ durch Aether abgeschieden, wie sie durch Alkohol aus dem gekochten Chromalaun in Verbindung mit schwefelsaurem Kali abgeschieden wurde. Da nun aber, wie die

letzten Versuche mit reinem schwefelsaurem Chromoxyd lehren, jenes basisch-schwefelsaure Salz in Alkohol löslich ist, so kann seine Fällung mittelst Alkohols aus dem gekochten Chromalaun nur dadurch bedingt worden sein, dafs das durch Zusatz des Alkohols abgeschiedene schwefelsaure Kali jene Verbindung mit niederreifst. Jedoch auch hier bleibt es noch unentschieden, ob das durch Aether gefällte Product wirklich als eine einheitliche chemische Verbindung $5\,Cr^2O^3 . 12\,SO^3$, oder vielmehr als ein Gemenge von neutralem und basischem Salz aufzufassen ist, d. h. als :

$$2\,(Cr^2O^3 . 3\,SO^3) + 3\,(Cr^2O^3 . 2\,SO^3).$$

Die von dieser Verbindung abgeschiedene Flüssigkeit enthielt die Schwefelsäure in einer durch Chlorbaryum nicht fällbaren Form, also wahrscheinlich als Aethylschwefelsäure; denn erst nach Verdünnung mit Wasser und darauf folgendes Kochen wurde schwefelsaurer Baryt gefällt.

Wollte man jenen grünen ölartigen Niederschlag, den Aether in gekochter alkoholischer schwefelsaurer Chromoxydlösung erzeugt, als einfache chemische Verbindung ansprechen, so müfste sich dieselbe auch auf andere Weise darstellen lassen, nämlich durch Sättigen von Schwefelsäure oder neutralem Salz mit überschüssigem Chromoxydhydrat. Es ist mir jedoch nie gelungen, eine Verbindung, welche dieser Formel entspräche, zu erhalten.

1) Es wurde die Lösung des krystallisirten blauen Salzes drei volle Tage unter öfterem Umschütteln mit Chromoxydhydrat in der Kälte digerirt. Trotzdem, dafs die Flüssigkeit grün geworden war, war nur sehr wenig Hydrat aufgelöst worden; denn die Analyse ergab Resultate, die am besten zur Formel $4\,Cr^2O^3 . 11\,SO^3$ passen :

	Gefunden			Berechnet
SO^3	0,4372 Grm.	=	58,83 pC.	59,14
Cr^2O^3	0,3059 „	=	41,17 „	40,86
	0,7431 Grm.		100,00	100,00.

Merkwürdig ist, dafs bei Digestion von verdünnter Schwefelsäure mit Chromoxydhydrat in der Kälte ein hiervon abweichendes Resultat erhalten wurde, das aber mit dem übereinstimmte, welches sich beim Kochen des neutralen Salzes mit überschüssigem Hydrat ergab.

2) Verdünnte Schwefelsäure und überschüssiges Hydrat kalt digerirt und die entstandene filtrirte grüne Flüssigkeit analysirt, ergab für die festen Bestandtheile :

					Berechnet
SO^3	0,1632 Grm.	=	45,85 pC.	8 At.	45,81
Cr^2O^3	0,1927 „	=	54,15 „	5 „	54,19
	0,3559 Grm.		100,00		100,00.

3) Neutrales Salz in Lösung mit überschüssigem Hydrat gekocht, filtrirt und die ganze Flüssigkeit analysirt, ergab :

SO^3	0,2472 Grm.	=	45,66 pC.	8 At.
Cr^2O^3	0,2942 „	=	54,34 „	5 „
	0,5414 Grm.		100,00.	

Die bei 3) erhaltene Flüssigkeit blieb beim Verdünnen mit Wasser in der Kälte klar, trübte sich aber beim Erhitzen. War dagegen die Flüssigkeit vor der Verdünnung fast bis zum Festwerden abgedampft, dann trat bei Wasserzusatz sogleich eine Trübung ein. Als aber die trübe Flüssigkeit bis auf ein kleineres Volum eingedampft war, wurde sie wieder klar, und absoluter Alkohol fällte einen grünen Syrup von der Zusammensetzung :

a)	SO^3	0,2399 Grm.	=	50,51 pC.
	Cr^2O^3	0,2351 „	=	49,49 „
		0,4750 Grm.		100,00.

Ein Theil des durch Alkohol erhaltenen Niederschlages gab mit Wasser eine klare Lösung, die selbst beim Kochen klar blieb; sie wurde mit absolutem Alkohol gefällt und der Niederschlag untersucht :

b)	SO^3	0,4598 Grm.	=	49,55 pC.
	Cr^2O^3	0,4681 „	=	50,45 „
		0,9279 Grm.		100,00.

Bei einer neuen Darstellung wurden erhalten für

						Berechnet
a)	SO^3	0,7220 Grm.	=	51,48 pC.	2 At.	51,28
	Cr^2O^3	0,6805 „	=	48,52 „	1 „	48,72
		1,4025 Grm.		100,00		100,00.
b)	SO^3	0,5264 Grm.	=	50,19 pC.		
	Cr^2O^3	0,5225 „	=	49,81 „		
		1,0489 Grm.		100,00.		

Das Verhältnifs zwischen Chromoxyd und Schwefelsäure blieb also für die mit Alkohol erhaltenen Niederschläge immer nahezu

$$1\,Cr^2O^3 . 2\,SO^3,$$

während ein der Neutralität näher stehendes Salz, als löslicher in Alkohol, noch in Lösung blieb.

Da nun blaues neutrales schwefelsaures Chromoxyd in wässeriger Lösung mit überschüssigem Hydrat kalt digerirt eine grüne Farbe annimmt, indem es etwas Hydrat auflöst und dadurch basisch wird: so scheint mir die Farbenveränderung, welche durch Kochen der neutralen Lösung eintritt, auf demselben Grunde zu beruhen. Löwel beobachtete es zuerst, dafs, wenn man grün gewordene Chromoxydsalzlösungen mit Salpetersäure koche, die grüne Farbe wieder in die blaue übergehe. Diese Erscheinung wird wohl dadurch hervorgerufen, dafs die freie Salpetersäure das überschüssige Oxyd des basischen Salzes aufnimmt, da saures und neutrales salpetersaures Chromoxyd blau sind und diese Salze der ganzen Flüssigkeit eine blaue Farbe mittheilen. Führt man dem sauren oder neutralen salpetersauren Salze in der Kälte wieder überschüssiges Hydrat zu, so verändert es ebenfalls seine Farbe aus Blau in Grün und behält sie selbst nach

längerem Kochen. — Eine in der *Kälte* mit überschüssigem Hydrat gesättigte Salpetersäure wurde vom ungelösten Hydrat abfiltrirt und je 3 CC. der Flüssigkeit zur Analyse verwandt.

a) mit alkoholischer Wasserstoffentwickelungsmischung destillirt, lieferte ein 6,2 CC. Normalschwefelsäure sättigendes Destillat, entsprechend 0,3348 Grm. NO^5.

b) gab 0,2188 Grm. Cr^2O^3, mithin

					Berechnet
NO^5	0,3348 Grm.	=	60,48 pC.	2 At.	58,70
Cr^2O^3	0,2188 „	=	39,52 „	1 At.	41,30
	0,5536 Grm.		100,00		100,00.

Als diese schon basische Lösung noch mit überschüssigem Hydrat gekocht wurde, führte die ähnlich ausgeführte Analyse zu der Zusammensetzung :

					Berechnet
NO^5	0,5076 Grm.	=	51,82 pC.	3 At.	51,59
Cr^2O^3	0,4720 „	=	48,18 „	2 At.	48,41
	0,9796 Grm.		100,00		100,00.

Unter Grünfärbung nimmt also Salpetersäure resp. neutrales salpetersaures Chromoxyd noch bedeutend mehr überschüssiges Oxyd auf, als das schwefelsaure Salz. Sobald man der freien grünen Lösung freie Salpetersäure zufügt, verwandelt sich augenblicklich schon in der Kälte die grüne Farbe in die blaue. Setzt man zu dem Salze ($2\,Cr^2O^3.3\,NO^5$) einen grofsen Ueberschufs von Aether-Alkohol, so fällt Chromoxydhydrat nieder und man erhält neutrale blaue Lösung von salpetersaurem Chromoxyd.

Basisch-schwefelsaure Thonerde. — Wie die Farbenveränderung der Chromoxydsalze meiner Ansicht nach auf einer Aenderung der Basicitätsverhältnisse beruht, so auch die der schwefelsauren Thonerde. Diefs neutrale, mit 18 At. Wasser krystallisirende oder durch Alkohol fällbare Salz ist vollkommen weifs und löst sich vollkommen klar in Wasser; kocht man aber eine wässerige Lösung desselben mit völlig reinem

Hydrate, so wird je nach der Concentration der Flüssigkeit eine gröfsere oder geringere Menge Thonerdehydrat aufgelöst. Wird die basische Lösung vom Ueberschufs des Hydrats durch Filtration geschieden und bis zu der Concentration abgedampft, bei welcher das neutrale Salz beim Erkalten mit weifser Farbe erstarrt, so bildet das überschüssige Basis enthaltende Salz mehr oder weniger gelbe Massen, deren Färbung nicht etwa von einem Eisenoxydgehalte herrührt, sondern darin seinen Grund hat, dafs basisch-schwefelsaure Thonerde an sich gelb gefärbt ist. Wird diese gelbe Masse in Wasser gelöst, so erhält man immer eine mehr oder weniger trübe Lösung. Die schwefelsaure Thonerde, welche jetzt einen bedeutenden Handelsartikel ausmacht, weil sie den Alaun völlig verdrängt hat, wird hier bei Halle in Morl von Otto Senff zu jährlich 12,000 Centnern fabricirt; da dieser Fabrikant stets bemüht war, neutrales Fabrikat zu liefern, so wurde er oft zur Verzweiflung gebracht, wenn die von den Consumenten gewünschte weifse Farbe des Products nicht zu erreichen war, sondern durch eine oft bis zum citronen- und braungelben übergehende Färbung verdrängt war. Papierfabrikanten sowohl als Färber leiteten die gelbe Farbe des Products vom grofsen Eisengehalt und anderen Verunreinigungen her und refusirten zu ihrem Nachtheile das Fabrikat, bis den Einsichtsvolleren jetzt klar geworden ist, dafs sie sich bei Benutzung des gelben Productes besser stehen, als bei weifsem, da sie bei ersterem vor freier Säure, die ihnen oft so empfindlichen Schaden verursacht, völlig sicher sind.

Da schwefelsaures Chromoxyd und schwefelsaure Thonerde in Bezug auf diese durch Veränderung der Basicitätsverhältnisse hervorgerufenen Farbenveränderungen einander so nahe stehen, schien es mir nicht unwahrscheinlich, dafs sie auch in ihrer Zusammensetzung in Betreff des Wasser-

gehaltes übereinstimmen möchten, der von Schrötter *) auf 15 Atome bestimmt worden ist, während er bei der schwefelsauren Thonerde 18 beträgt. Ich analysirte defshalb das nach der Methode von Löwel **) frisch dargestellte Salz im lufttrockenen Zustande und erhielt bei 1 Grm. angewandter Substanz :

						Berechnet
	SO^3	0,3278 Grm.	=	32,78 pC.	3 At.	33,52
	Cr^2O^3	0,2118 „	=	21,18 „	1 At.	21,23
Verlust =	HO	0,4604 „	=	46,04 „	18 At.	45,25
		1,0000 Grm.				100,00

bei 35° getrocknet :

SO^3	34,19
Cr^2O^3	22,04
HO	43,77
	100,00.

Nachdem das Salz einige Stunden in der Sonne gelegen hatte :

			Bereehnet
SO^3	39,75	3 At.	39,47
Cr^2O^3	25,10	1 „	25,00
HO	35,15	12 „	35,53
	100,00		100,00.

Das Salz scheint also wirklich ursprünglich durch Alkohol mit 18 Atomen Wasser aus seiner Lösung abgeschieden zu werden, verliert aber einen Theil dieses Krystallwassers bei der geringsten Temperaturerhöhung.

Schrötter ***) war der erste, welcher dieses Salz in wasserfreiem Zustande darstellte und analysirte und aus seinen Analysen für dasselbe die Formel $Cr^2O^3 . 3\,SO^3$ ableitete. Ihm

*) Pogg. Ann. LIII, 524.

**) Chem. Centralbl. 1845, 565.

***) Pogg. Ann. LIII, 520.

trat Traube *) mit der Behauptung entgegen, dafs das rosafarbene wasserfreie Salz Schrötter's keineswegs neutral und wasserfrei sei, und brachte eine grofse Menge analytische Belege für seine Behauptung bei, dafs der Verbindung die Formel $2\,(Cr^2O^3 . 3\,SO^3) + HO . SO^3$ zukomme.

So unwahrscheinlich es mir im ersten Moment schien, dafs freie Schwefelsäure in einem Salze enthalten sein sollte, das vollkommen unlöslich in Wasser und Säuren sei und dem man diese Säure selbst nicht durch Kochen mit Alkohol und verdünntem Ammoniak entziehen könne, eben so sehr überzeugte ich mich durch ein Dutzend Analysen des durch verschiedene Darstellungen nach der Traube'schen Angabe gewonnenen Salzes von der Richtigkeit seiner Angaben; indem

der Chromoxydgehalt von	34,18	bis	35,10 pC.
der Schwefelsäuregehalt von	62,74	„	63,42 „
der Wassergehalt von	2,42	„	3,50 „

bei meinen Analysen schwankte.

Als ich jedoch nach Schrötter's Vorgang das 18 Atome Wasser haltende krystallisirte Salz erst in einer Glasröhre im Kohlensäurestrome bei 280° C. von der gröfsten Menge des Wassers befreite und dann das zerriebene Pulver im Platintiegel über einer ganz kleinen Flamme, d. h. so dafs der Boden des Tiegels nie zum Glühen kam, so lange erhitzte, bis das Gewicht des Tiegels nicht mehr abnahm, ergab die Analyse vollkommen die Richtigkeit von Schrötter's Behauptung.

1) 0,5175 Grm. gaben 0,2000 Grm. Cr^2O^3 und 0,3070 Grm. SO^3.
2) 0,7356 „ „ 0,2810 „ „ „ 0,4513 „ „

	1)	2)		Berechnet
SO^3	61,37	61,35	3 At.	61,21
Cr^2O^3	38,18	38,20	1 „	38,79
	99,55	99,55		100,00.

*) Diese Annalen LXVI, 87.

Durch Alkohol wurde die durch Kochen grün gewordene Chromalaunlösung so gespalten, dafs ein basisches Salz neben neutralem $KO.SO^3$ gefällt wurde, während ein saures Salz neben $KO.SO^3$ in Lösung blieb; will man dafür die oben aufgestellte Formel $2\,KO.SO^3 + 3\,(Cr^2O^3.4\,SO^3)$ acceptiren, d. h. für die reine Chromverbindung eine Combination von $Cr^2O^3.4\,SO^3$ annehmen, so läfst sich die Formel von Traube auch so schreiben $Cr^2O^3.3\,SO^3 + Cr^2O^3.4\,SO^3 + HO$, so dafs das von ihm erhaltene rosafarbene Salz ein Gemenge von neutralem Salze und jenem sauren Salze wäre, das wir als in der alkoholischen Lösung vorhanden annehmen können, nachdem die Combination

$$2\,(Cr^2O^3.3\,SO^3) + 3\,(Cr^2O^3.2\,SO^3)$$

durch Alkohol gefällt worden war.

Privatlaboratorium zu Halle, im October 1862.

Ueber die Bildung der Jodverbindungen der Alkoholradicale aus Boghead-Naphta;

von *C. G. Williams* *).

Die Möglichkeit des Uebergangs von den zweiatomigen zu den einatomigen Alkoholradicalen, durch die Addition von Wasserstoff zu einem dem Aethylen analogen Kohlenwasserstoff bei Einwirkung einer Wasserstoffsäure auf denselben, wurde zuerst durch Berthelot dargethan. Die Reaction mit Jodwasserstoffsäure wird ausgedrückt durch die Gleichung :

*) Journal of the Chemical Society XV, 359.

$$C_nH_n + HJ = C_nH_{n+1}J.$$

Diese Reaction ist mir von grofsem Nutzen gewesen bei der weiteren Verfolgung meiner Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe, welche bei der Destillation der Boghead-Kohle entstehen.

Meine ersten Versuche hatten zum Zweck, festzustellen, ob die dem Benzol und dem Sumpfgas homologen Kohlenwasserstoffe als Verdünnungsmittel die Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf die verhältnifsmäfsig kleine Menge der anwesenden Kohlenwasserstoffe C_nH_n verhindern. Für Chlorwasserstoffsäure scheint diefs der Fall zu sein. Ich wendete dann mit Erfolg rauchende Jodwasserstoffsäure an, von 1,8 bis 1,9 spec. Gewicht; eine schwächere Säure übt wenig Einwirkung aus.

Folgendes Verfahren gab mir die Jodverbindungen der Alkoholradicale rascher, als irgend ein anderes von mir versuchtes. Die Naphta (das leichte Steinkohlentheeröl), deren Siedepunkt dem des Kohlenwasserstoffs C_nH_n entsprach, für welchen der Versuch ausgeführt werden sollte, wurde in einen mit einem 3 bis 4 Fufs langen Hals versehenen Glaskolben gebracht. Etwa das halbe Volum rauchender Jodwasserstoffsäure wurde nun zugesetzt und das Gemisch 2-3 Stunden lang erwärmt. Der Hals des Kolbens wurde dann abgeschnitten und durch eine gebogene Glasröhre ersetzt, welche mit einem Kühlapparat verbunden war. Bei Anwendung mäfsiger Wärme destillirte der unangegriffen gebliebene Kohlenwasserstoff langsam ab. Nachdem der flüchtigere Theil in dieser Weise beseitigt war, wurde die Destillation in einem Dampfstrom weiter getrieben, bis das Destillat in Wasser unterzusinken begann. Die Vorlage wurde dann gewechselt und das nun Uebergehende besonders aufgefangen.

Indem ich in dieser Weise operirte, habe ich aus Boghead-Naphta die Jodverbindungen des Amyls, Oenanthyls, Capryls und Pelargonyls erhalten. Es ist damit nachgewiesen, dafs aus Boghead-Naphta nun eine fast unbegrenzte Mannichfaltigkeit von Producten dargestellt werden mag, von welchen einige zu organischen Gruppen gehören, die sich bis jetzt fast der Untersuchung entzogen.

Die bis jetzt erhaltenen Quantitäten dieser Jodverbindungen waren zu klein, um directe Analysen derselben zuzulassen; es mufste mithin eine Reaction angewendet werden, bei welcher eine kleine Menge einer Jodverbindung eine verhältnifsmäfsig grofse Menge eines Productes liefert, welches sich rein darstellen und analysiren läfst. Keine Reaction erschien hierfür geeigneter als die Umwandlung der Jodverbindungen in s. g. zusammengesetzte Ammoniake, weil eine sehr kleine Menge Base eine grofse Menge Platindoppelsalz giebt.

Es wurden zu dem Ende die Jodverbindungen zusammen mit einem grofsen Ueberschufs alkoholischer Ammoniakflüssigkeit in starke Röhren eingeschmolzen und 12 Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Als nach dem Oeffnen der Röhren die darin enthaltene Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt wurde, blieb eine kleine Menge Oel ungelöst, welches sorgfältig beseitigt wurde. Die Lösung wurde dann fast bis zur Trockene eingedampft, um den Alkohol und Spuren von Kohlenwasserstoffen zu verjagen. Die Lösung gab nun bei dem Destilliren mit überschüssigem Kalihydrat Ammoniak und eine ölige Base. Bei Zusatz eines grofsen Ueberschusses von festem Kalihydrat zu dem Gemische schied sich die organische Base fast vollständig ab; sie wurde, nach nochmaligem Destilliren, in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit überschüssigem Platinchlorid behandelt. Die Concentration der Lösung war so abgeglichen, dafs nicht sofortige Fällung

eintrat. Indem ich die das Gemische enthaltende Schale einige Stunden lang über Schwefelsäure stehen liefs, erhielt ich das Platindoppelsalz meist in schönen Krystallen. Auf diese Art wurden die Platindoppelsalze von Amylamin, Oenanthylamin, Caprylamin und Pelargonamin dargestellt. Unter diesen Basen sind die zweite und die vierte ganz neu, und es ist wohl anzunehmen, dafs noch keine von ihnen jemals aus einem dem Aethylen homologen Kohlenwasserstoffe dargestellt worden ist.

Ich habe indessen bis jetzt noch kein Jodcaproyl erhalten können.

Amylamin-Platindoppelsalz. — Amylen ist in so kleiner Menge in der Boghead-Naphta enthalten, dafs nur eine sehr geringe Quantität Jodamyl erhalten werden konnte. Ich erkannte das chlorwasserstoffsaure Salz sofort an seinem eigenthümlichen fettigen Aussehen; und das Platindoppelsalz krystallisirt in prächtigen Schuppen, die genau dem Doppelsalz glichen, welches ich so oft nach dem gewöhnlichen Verfahren darzustellen Gelegenheit hatte.

Die Analyse ergab :

	berechnet	gefunden	
Pt	33,76	33,48	34,13.

Oenanthylamin-Platindoppelsalz. — Ich habe bereits die Anwesenheit des Oenanthyls in der Boghead-Naphta nachgewiesen *). Die Menge Jodönanthyl, die sich bildete, war nur äufserst gering, und ich konnte gerade nur die für Eine Platinbestimmung hinreichende Menge Platindoppelsalz erhalten. Dieses bestand aus schönen orangefarbenen Schuppen. Es ergab :

	berechnet	gefunden
Pt	30,79	30,86.

*) Philosophical Transactions, 1858 (vgl. diese Annalen CVIII, 384; *d. R.*)

Caprylamin-Platindoppelsalz. — Jodcapryl scheint sich leichter als die anderen Jodverbindungen zu bilden. Die Krystalle des Platindoppelsalzes der entsprechenden Base bestehen aus schönen goldfarbigen Schuppen, unter welchen einige $^1/_4$ Zoll Durchmesser haben. Sie sind löslich in Alkohol und in Aether; das Doppelsalz wurde defshalb mit etwas Wasser gewaschen und zwischen Fliefspapier ausgepreſst. Mehrere Gramme dieser Verbindung liefsen sich verhältnifsmäfsig leicht darstellen. Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{16}	96	28,62	28,73	—	—	—
H_{20}	20	5,96	6,17	—	—	—
N	14	4,17	—	—	—	—
Cl_3	106,5	31,74	—	—	—	—
Pt	99	29,51	29,39	29,38	29,46	29,81
	335,5	100,00.				

Die mit verschiedenen Zahlen bezeichneten analytischen Bestimmungen wurden mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen erhalten.

Pelargonamin - Platindoppelsalz. — Jodpelargonyl erhielt ich aus Boghead-Naphta in genügender Menge, um die bis dahin unbekannte flüchtige Base, das Pelargonamin, darzustellen. Die Krystalle des Platindoppelsalzes sind, obschon von reicher Goldfarbe, doch weniger schön als die anderen Platindoppelsalze, und backten beim Trocknen bei 100° C. etwas zusammen. Doch wurden sie dabei nicht im Geringsten mifsfarbig. Die Analysen ergaben :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{18}	108	30,90	30,70	—	—	—
H_{22}	22	6,30	6,44	—	—	—
N	14	4,01	—	—	—	—
Cl_3	106,5	30,47	—	—	—	—
Pt	99	28,32	—	28,71	28,33	28,68
	349,5	100,00.				

Jede Platinbestimmung bezieht sich auf ein Präparat von besonderer Darstellung.

Ich hoffe bald Mittheilungen über verschiedene andere Substanzen machen zu können, die sich aus der Boghead-Naphta durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bilden. Es ist selbstverständlich, dafs mehrere Alkoholradicale sich aus den hier besprochenen Jodverbindungen durch Behandlung derselben mit Natrium darstellen lassen.

Ueber das Verhalten des Kryoliths zu Natronlauge und beim Glühen in Wasserdampf;

von Dr. *L. Schuch* *).

In einem grofsen Ueberschufs verdünnter heifser Natronlauge ist der fein zerriebene Kryolith löslich. Leitet man durch diese Lösung Kohlensäuregas, so hat der entstehende Niederschlag die Zusammensetzung des Kryoliths.

Kocht man aber Kryolithpulver mit überschüssiger *concentrirter* Natronlauge, so erhält man eine Lösung von Thonerde und Fluornatrium, welches in der Natronlauge fast unlöslich ist und als Salzkruste mit mehr oder weniger unzersetztem Kryolith gemengt zurückbleibt. Das Kochen mufs in einer Platinschale oder in einem blanken eisernen Kessel unter beständigem Umrühren geschehen. In Glasgefäfsen setzt sich die Masse fest an und bewirkt deren Zerspringen. Man giefst die thonerdehaltige Lauge ab, läfst sie abtropfen, wascht die Salzmasse mit wenigem kaltem Wasser ab, prefst sie zwischen Papier, löst sie wieder in siedendem Wasser,

*) Aus Dessen Dissertation, Göttingen 1862.

filtrirt den unzersetzten Kryolith ab und erhält das Fluornatrium durch Einkochen in Form von Salzkrusten. Beim langsamen Verdunsten erhält man es in kleinen Würfeln krystallisirt; aus einer Lösung, die kohlensaures Natron enthält, krystallisirt es in kleinen Octaëdern. Es ist in siedendem Wasser nicht löslicher als in kaltem. 1 Theil Salz erfordert 25 Theile Wasser zur Auflösung; dabei löst es sich nur sehr langsam auf. Enthält die Lösung bei seiner Bereitung Thonerde aufgelöst, so kann man diese durch vorsichtige Zumischung von kieselsaurem Natron ausfällen, von dem ein etwa zugesetzter Ueberschufs durch eingeleitete Kohlensäure zersetzt werden kann.

Wird fein zerriebener Kryolith in einem Platingefäfs bei stärkster Weifsglühhitze geschmolzen, während man Wasserdampf darauf leitet, so wird alles Fluor und Fluornatrium weggeführt und es bleibt unschmelzbare reine Thonerde in Form einer weifsen, beim Zerdrücken in glänzende hexagonale Krystallblättchen sich zertheilenden Masse zurück. Eben so verhält sich reines, durch Sublimation krystallisirtes Fluoraluminium. Die entstehende Thonerde behält die Form der Krystalle.

Laboratorium in Göttingen, November 1862.

Vorläufige Notiz über die Synthese der Leucinsäure;

von *E. Frankland.*

(Gelesen vor der London Royal Society am 15. Januar 1863.)

Wenn Oxalsäureäther mit etwas mehr als dem gleichen Gewichte Zinkäthyl gemischt wird, so steigt die Temperatur

des Gemisches langsam und bald beginnen beträchtliche Mengen Gas entwickelt zu werden. Das Gas besteht aus gleichen Volumen C_4H_4 und C_4H_6 und ist das Product einer secundären Zersetzung, welche fast ganz in der Art vermieden werden kann, dafs man das Gefäfs in kaltes Wasser taucht. Durch mäfsiges Erwärmen wird, wenn die Gasentwickelung nachgelassen hat, die Einwirkung vervollständigt. Das Gemische ist noch flüssig, ist aber strohgelb und von öliger Consistenz geworden. Durch Erhitzen desselben in einer Retorte auf 126° C. wurde kein Destillat erhalten. Nach dem Abkühlen wurde die Masse allmälig mit einem gleichen Volum Wasser gemischt, wobei sich Ströme von Aethylwasserstoffgas entwickelten. Bei der Destillation im Wasserbade ging wässeriger Alkohol über, welcher eine ölige Substanz in Lösung hielt, und eine weitere Menge dieser öligen Substanz wurde erhalten durch Zusatz von Wasser zu dem Rückstand in der Retorte und Fortsetzung der Destillation in einem Sandbad. Die ölige Substanz wurde aus dem alkoholischen Destillat durch Zusatz von Wasser ausgeschieden und der oben auf dem wässerigen Destillate schwimmenden hinzugefügt. Sie wurde dann mittelst Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Ein grofser Theil der Flüssigkeit ging hierbei zwischen 174 und 176° über, und dieser wurde besonders aufgesammelt.

Zahlreiche Analysen dieser Flüssigkeit stimmen sehr genau mit der Formel $C_8H_{16}O_3$ *) überein. Die Flüssigkeit ist in der That der Aethyläther einer Säure von derselben Zusammensetzung, wie die der Leucinsäure, die zuerst von Strecker durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Leucin erhalten wurde. Ihre Formel ist :

*) C = 12; O = 16.

$$C_2'''\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\O\\HO\\C_2H_5O\end{cases}.$$

Der Leucinsäureäther entsteht nicht direct bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxalsäureäther, sondern er bildet sich erst bei Zusatz von Wasser zu der bei dieser Einwirkung resultirenden Masse. Es kann kaum zweifelhaft sein, dafs der bei dieser Einwirkung zunächst entstehende Körper Zinko-Leucinsäureäther (*zinco-leucic ether*) ist, d. i. Leucinsäureäther, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Zink ersetzt ist. Es ist mir noch nicht gelungen, diesen Körper zu isoliren, aber unter Annahme, dafs er sich bilde, läfst sich die Einwirkung des Zinkäthyls auf Oxalsäureäther ausdrücken durch die Gleichung :

$$C_2'''\begin{cases}O\\O\\C_2H_5O\\C_2H_5O\end{cases} + Zn_2\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} = C_2'''\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\O\\ZnO\\C_2H_5O\end{cases} + \begin{matrix}Zn\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O.$$

Oxalsäure-äther — Zinko-Leucinsäureäther — Zink-äthylat.

In Berührung mit Wasser wird der Zinko-Leucinsäureäther unter Bildung von Leucinsäureäther und Zinkoxydhydrat zersetzt :

$$C_2'''\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\O\\ZnO\\C_2H_5O\end{cases} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O = C_2'''\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\O\\HO\\C_2H_5O\end{cases} + \begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\Big\}O.$$

Leucinsäureäther ist eine farblose klare, etwas ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringendem ätherartigem Geruch und scharfem Geschmack. Er ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Sein specifisches Gewicht ist = 0,9613 bei 18,7° C.; er siedet bei 175° C.

*) H_2O = 2 Vol.

und destillirt unzersetzt. Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab die Zahl 5,241; nach obiger Formel berechnet sich für eine Condensation auf 2 Vol. *) die Zahl 5,528.

Bei Behandlung des Leucinsäureäthers mit einer Lösung von Barythydrat löst er sich selbst in der Kälte allmälig auf; erhitzt man die Lösung im Wasserbad, so geht eine Flüssigkeit von den Eigenschaften des Alkohols über, und nach Abscheidung des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure aus der Lösung, Filtriren und Abdampfen erhält man ein krystallisirbares Barytsalz, welches bei 100° getrocknet bei der Analyse Zahlen ergab, die genau mit den von der Formel des leucinsauren Baryts

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ O \\ HO \\ BaO \end{matrix}\right\}''' C_2$$

geforderten übereinstimmen.

Leucinsaures Kali bildet sich in gleicher Weise bei dem Behandeln von Leucinsäureäther mit einer wässerigen Lösung von Aetzkali. Es scheidet sich als eine halbfeste seifenartige Masse auf der Oberfläche der Kalilösung bei dem Concentriren der letzteren aus.

Alle Salze dieser Säure scheinen in Wasser löslich zu sein. Leucinsäure wird in Lösung erhalten durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure zu leucinsaurem Baryt; die Säure hat einen sauren Geschmack, röthet Lackmus stark und ist leicht löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol. Sie kann mit Wasser gekocht werden, ohne dafs sie sich zersetzt, und nur Spuren von der Säure gehen mit dem Wasser über.

Die auf die angegebene Art hervorgebrachte Säure scheint identisch zu sein mit der aus Leucin erhaltenen,

*) H_2O = 2 Vol.

aber zur Feststellung dieser Identität ist noch eine strengere Vergleichung der beiden Säuren nöthig.

Die hier beschriebene Bildung der Leucinsäure aus Oxalsäure bietet offenbar eine Einsicht in die Molecular-Constitution derjenigen Klasse organischer Säuren, für welche die Milchsäure ein Typus ist. Ich stehe jedoch davon ab, eine Ansicht über einen Gegenstand auszusprechen, welcher schon so viele Hypothesen aufstellen liefs, bis ich die Untersuchung des hier besprochenen Vorgangs vervollständigt und sie auf andere homologe Körper ausgedehnt habe.

Ueber Rhodanchromammonium-Verbindungen;

von *A. Reinecke.*

Im Chemical Society Quarterly Journal XIII, 252 wird von Morland angegeben, dafs er durch Zusammenschmelzen von Rhodanammonium mit doppelt-chromsaurem Kali eine neue, den Chrombasen Fremy's analoge Chromammoniumbase von der Formel Cr_2Csy_3, $2NH_4O$ erhalten habe. Ich habe auf Veranlassung des Herrn Prof. Wöhler diese Verbindung darzustellen versucht und habe einen Körper erhalten, welcher nach meiner Analyse die Zusammensetzung $C_4N_7H_{10}S_4$ hat und der nach seinem, den Schwefelcyanverbindungen analogen Verhalten als $4(CNS).N_2(CrH_5).H.NH_4$ zu betrachten sein dürfte, d. h. als die Ammoniumverbindung eines Körpers, der die Elemente von 4 Aequivalenten Schwefelcyan und von 2 Aeq. Ammonium, in welchem 3 der 8 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chrom vertreten sind, enthält und in welchem das Ammonium NH_4 durch andere Metalle

oder Wasserstoff ersetzt werden kann, während 1 Aeq. Wasserstoff nicht durch Metalle ersetzbar ist.

Zur Darstellung dieses eigenthümlichen Ammoniumsalzes trägt man in schmelzendes Rhodanammonium unter beständigem Umrühren so lange gepulvertes doppelt-chromsaures Kali, bis die Masse fest geworden ist. Es tritt hierbei ein starkes Schäumen, von entweichendem Ammoniak herrührend, ein, daher der Zusatz vom Chromsalz nur in kleinen Portionen nach einander geschehen darf. Die Masse wird hierauf so lange mit heifsem Wasser behandelt, bis der gröfste Theil derselben gelöst ist, und die Lösung dann abfiltrirt. Beim Erkalten der dunkelrubinrothen Lösung scheidet sich nebst kleinen Krystallen eine amorphe Masse aus, auf die ich später zurückkomme und die man durch Abfiltriren von der Lösung trennt.

Hatte man nur wenig Wasser angewandt, so scheidet sich auch die Ammoniumverbindung aus; sie ist aber dann schwer von den anderen Substanzen zu trennen. Durch feste Stücke Salmiak, welche man in die Lösung bringt, kann man den gröfsten Theil dieser weiter unten näher beschriebenen Verbindung in kleinen glänzenden Schüppchen fällen; das Trocknen derselben bei erhöhter Temperatur darf aber erst nach dem Abpressen zwischen Fliefspapier und nach dem Trocknen an der Luft geschehen.

Da sich jedoch dieses Salz zur Untersuchung der näheren Zusammensetzung der Verbindung nicht eignet, weil die Analyse nicht angiebt, wie viel Ammonium durch andere Metalle vertretbar ist, so wurde aus derselben durch Fällung der wässerigen Lösung desselben mit Quecksilberchlorid das *Quecksilbersalz* dargestellt. Dieses bildet einen rosenrothen flockigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen zu einer festen Masse zusammenschrumpft. In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich; beim Kochen mit Kalilauge zersetzt

es sich in Rhodankalium, Ammoniak, Chromoxyd und Quecksilberoxyd, da aber Quecksilberoxyd wie Silberoxyd das Chromoxyd beim Kochen mit Kalilauge in Chromsäure verwandeln, so tritt auch diese hier auf. Die Zersetzung erfolgt nach folgender Gleichung :

$$4(\text{CNS}).N_2Cr_2H_6Hg + 4KO = 4K(\text{CNS}) + 2NH_3 + Cr_2O_3 + HgO.$$

Das Quecksilbersalz zersetzt sich noch nicht bei 150°; beim stärkeren Erhitzen sublimirt neben anderen Producten Schwefelquecksilber, während Schwefelchrom zurückbleibt. Das bei 100° getrocknete Salz hatte die Zusammensetzung $4(\text{CNS}).N_2(CrH_5).HHg$.

	Berechnet		Gefunden	
4(CNS)	232	55,3	54,3	—
2 Cr	53,4	12,7	12,7	12,7
2 N	28	6,6	6,6	6,7
6 H	6	1,4	1,8	1,8
Hg	100	23,8	23,9	23,6
	419,4	99,8.		

Das *Kupfersalz* dieser Verbindung erhält man durch Fällung der wässerigen Lösung des durch Salmiak gefällten Ammoniumsalzes mit schwefliger Säure und Kupfervitriol. Es bildet einen sehr feinpulverigen gelben Niederschlag, welcher beim Trocknen zu einer festen Masse zusammenschrumpft; in verdünnten Säuren ist es unlöslich, beim Kochen mit Kalilauge zerlegt es sich in Rhodankalium, Ammoniak, Chromoxyd und Kupferoxydul, folgender Gleichung nach :

$$4(\text{CNS}).N_2Cr_2H_6.2Cu + 4KO = 4K(\text{CNS}) + 2NH_3 + Cr_2O_3 + Cu_2O.$$

Beim Glühen hinterläfst es Schwefelchrom und Schwefelkupfer. Das bei 100° getrocknete Salz hat die Zusammensetzung $4(\text{CNS}).N_2(CrH_5)HCu$.

	Berechnet		Gefunden	
4(CNS)	232	60,6	59,0	58,3
2 Cr	53,4	13,9	14,0	—
2 N	28	7,3	7,2	—
6 H	6	1,6	1,6	—
2 Cu	63,4	16,5	16,7	16,8
	382,8	99,9.		

Das *Kaliumsalz* wird durch Digeriren des feuchten, durch Salmiak gefällten Ammoniumsalzes mit concentrirter Kalilauge, Abpressen der Krystallblättchen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser dargestellt. Es bildet schöne, glänzende, rubinrothe Blättchen oder kleine Hexaëder; in Wasser, Weingeist und Aether ist es mit tief rother Farbe löslich. Die Farbe ist ungefähr der des Kobaltchlorids oder der ammoniakalischen Lösung von Chromoxyd gleich, nur viel intensiver als diese. Beim längeren Kochen der wässerigen Lösung zersetzt es sich schon; die Lösung wird violett, es bilden sich Rhodankalium, Rhodanammonium, und Rhodanchrom und etwas Chromoxyd wird ausgeschieden; beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erfolgen die Zersetzungen sehr leicht. Das Salz kann bis zu 120° ohne Zersetzung erwärmt werden; bei 100° getrocknet hat es die Zusammensetzung $4(CNS) . N_2(CrH_5) . HK$.

	Berechnet		Gefunden
4(CNS)	232	64,7	64,0
2 Cr	53,4	14,9	14,8
2 N	28	7,8	8,8
6 H	6	1,6	—
K	39,2	10,8	10,8
	358,6	99,9.	

Das *Natriumsalz* wird wie das Kaliumsalz dargestellt; es bildet fettglänzende Schuppen und verhält sich ganz wie das Kaliumsalz. Bei 100° getrocknet hat es die Zusammensetzung $4(CNS) . N_2(CrH_5) . HNa$.

	Berechnet		Gefunden
4(ĊNS)	232	67,7	68,1
2 Cr	53,4	15,6	15,4
2 N	28	8,1	8,0
6 H	6	1,7	—
Na	23	6,7	6,6
	342,4	99,8	

Das *Ammoniumsalz*, dessen Darstellung oben angegeben ist, kann auch in Rhombendodekaëdern beim langsamen Auskrystallisiren aus Wasser erhalten werden; ich erhielt sie in der Gröfse von Stecknadelknöpfen, in Form und Farbe ganz ähnlich kleinen Granaten. In Wasser, Weingeist und Aether löst es sich ziemlich leicht; seine Lösungen haben eine vollkommen rubinrothe Farbe; beim längeren Erwärmen mit Wasser zersetzt es sich, indem sich Rhodanammonium, Rhodanchrom und etwas Chromoxyd bilden; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erfolgt die Zersetzung sehr leicht, letztere nach folgender Gleichung :

$$4\,(\dot{C}NS)\,.\,N_3Cr_2H_{10} + 4\,KO = 4\,K(\dot{C}NS) + 3\,NH_3 + Cr_2O_3 + HO.$$

Die Bildung des Salzes geht nach folgender Gleichung vor sich :

$$4\,NH_4(\dot{C}NS) + Cr_2O_3 = 4\,(\dot{C}NS)\,.\,Cr_2N_3H_{10} + NH_3 + 3\,HO.$$

Das Salz zersetzt sich erst über 120°; beim Glühen bleibt Schwefelchrom nach. Es hat die Formel $4\,(\dot{C}NS)\,.\,N_2(CrH_5)\,.\,H\,.\,NH_4$.

	Berechnet		Gefunden	
4(ĊNS)	232	68,8	68,7	67,9
2 Cr	53,4	15,8	15,7	16,0
3 N	42	12,4	12,2	13,0
10 H	10	2,9	—	—
	337,4	99,9.		

Durch Fällung der Lösung des Ammoniaksalzes mit Silber- oder Bleisalzen erhält man die letzteren Salze dieser Ver-

bindung. Das *Silbersalz* ist rosenroth, flockig, in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslich; das *Bleisalz* ist gelblichroth, amorph, in kochendem Wasser löslich. Beide haben aber keine constante Zusammensetzung.

Durch Zersetzung des in Wasser zertheilten Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff bekommt man die freie *Säure*. Diese ist in Wasser mit tief rother Farbe gelöst, sie zersetzt sich aber schon beim Kochen. Man kann sie nur als amorphe rothe Masse erhalten, wenn man sie bei möglichst niedriger Temperatur bis zur Syrupdicke verdunstet und dann über Vitriolöl trocknet. Bei gröfserer Concentration verflüchtigt sich ein Theil derselben noch weit unter 100° mit den Wasserdämpfen; sie riecht dabei sehr stechend und bildet Dämpfe mit Ammoniak. Durch Säuren und Alkalien wird die Säure wie ihre Salze zersetzt. Eisenchloridlösung färbt die Säure noch dunkler roth, die Färbung ist jener durch Rhodanmetalle sehr ähnlich. Die Säure reagirt auf Lackmuspapier sauer und treibt Kohlensäure aus kohlensauren Salzen aus, jedoch sind die sauren Eigenschaften schwächer als die der Rhodanwasserstoffsäure.

Mit der näheren Untersuchung der oben erwähnten, bei der Darstellung des Ammoniumsalzes gleichzeitig entstehenden unlöslichen rothen Verbindung bin ich noch beschäftigt, so wie auch mit ganz analogen Verbindungen, die auf diese Weise mit Molybdän und Wolfram hervorgebracht werden können.

Laboratorium in Göttingen, Januar 1863.

Ueber die Molecularconstitution der Phtalsäure;

von *L. Dusart* *).

Das Benzin und das Naphtalin sind die zwei äufsersten Glieder einer grofsen Zahl organischer Verbindungen, welche Gerhardt unter dem Namen der *Benzoë-Reihe* zusammengefafst hat und welche ein gemeinsames Band unter einander verknüpft. In der That können alle, durch eine Folge von Reactionen welche gröfstentheils sehr einfache sind, Benzin oder Phenol geben, wenn sie nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, oder Anilin, wenn sie, wie diefs für die von dem Indigo sich ableitende Gruppe der Fall ist, aufserdem auch Stickstoff enthalten.

Aber diese drei Producte : Benzin, Phenol und Anilin, besitzen eine sehr grofse Beständigkeit und müssen als die äufsersten und einfachsten Glieder betrachtet werden, welche bei der Zersetzung der Substanzen aus der Benzoë-Reihe entstehen. Doch ist ihre Anwesenheit unter den Zersetzungsproducten organischer Substanzen noch kein genügender Anhaltspunkt dafür, die Substanzen, aus welchen sie entstehen können, als in diese Reihe gehörig zu betrachten. Auch Substanzen aus einer sehr weit abstehenden Reihe, wie das Aethylen und der Alkohol, können nach den Versuchen von Berthelot Phenol und Benzin geben. Andererseits läfst die Leichtigkeit, mit welcher viele unter den unbestimmten, von der Steinkohle sich ableitenden Substanzen dieselben Körper geben können, daran zweifeln, ob gewisse hoch stehende Glieder, wie das Naphtalin, wirklich mit der Benzoë-Reihe verwandt sind.

*) Compt. rend. LV, 448.

Der Zweck dieser Mittheilung ist, darzulegen, dafs die Phtalsäure und somit auch das Naphtalin direct mit der Benzoë-Reihe verknüpft sind, nicht allein durch die Umwandelbarkeit zu Benzin, sondern durch Erhebung zu einem höheren Glied : der Benzoë-Gruppe.

Laurent, welchem man die Entdeckung und Untersuchung der Phtalsäure verdankt, hat schon gezeigt, dafs sie bei der Destillation mit einem Ueberschufs von Kalk sich zu Benzin und Kohlensäure spaltet, entsprechend der Gleichung :

$$C_{16}H_6O_8 + 4\,CaO = C_{12}H_6 + 4\,CO_2CaO.$$

Die Vergleichung der Formeln zeigt, dafs das Benzin von der Benzoësäure nur um 2 Aeq. Kohlensäure verschieden ist :

$$C_{12}H_6 + 2\,CO_2 = C_{14}H_6O_4,$$

und dafs die Benzoësäure sich von der Phtalsäure durch dieselbe Differenz der Zusammensetzung unterscheidet :

$$C_{14}H_6O_4 + 2\,CO_2 = C_{16}H_6O_8.$$

Die Vermuthung liegt nahe, dafs die Umwandlung der Phtalsäure zu Benzin in zwei Phasen vor sich gehe : Elimination von 2 Aeq. Kohlensäure unter Bildung von Benzoësäure, und dann Spaltung der letzteren Substanz zu Benzin und Kohlensäure.

Um diese Hypothese zu bestätigen, mufste man unter den Umwandlungsproducten der Phtalsäure entweder Benzoësäure oder ein von dem Benzin verschiedenes directes Derivat dieser Säure, den Benzoylwasserstoff z. B., nachweisen.

Ich habe gesucht, diese Spaltung mittelst Kali oder Kali-Kalk bei gemäfsigter aber immer noch zu vollständiger Zersetzung hinreichend hoher Temperatur zu bewirken. Unter den verschiedenen Umständen, unter welchen ich operirte, habe ich niemals Benzoësäure gefunden.

Anders aber ist das Resultat, wenn man, die Form der Einwirkung abändernd, die Zersetzung in Gegenwart eines reducirenden Körpers einleitet, welcher dabei, wie das Kohlenoxyd bei dem Erhitzen des oxalsauren oder des ameisensauren Kalks, im Entstehungszustand einwirkt. In diesem Falle wird die Benzoësäure, indem sie im Augenblicke ihres Entstehens einer tiefer eingreifenden Zersetzung entgeht, theilweise zu Benzoylwasserstoff umgewandelt.

Man macht ein inniges Gemenge von 1 Th. phtalsaurem Natron, 4 Th. oxalsaurem und 4 Th. gelöschtem Kalk, und unterwirft dieses der Einwirkung der Wärme. Die Reaction verläuft regelmäfsig, und es destillirt ein öliges, ziemlich dünnflüssiges, stark nach Bittermandelöl riechendes Liquidum über. Dasselbe ist ein Gemische von Benzin, einer ziemlich reichlichen Menge eines Productes von unbestimmter Natur, und einer kleinen Menge Benzoylwasserstoff. Man scheidet diesen letzteren Körper mittelst einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron ab, welche man unter wiederholtem Umschütteln längere Zeit einwirken läfst. Nach einigen Tagen giefst man die wässerige Lösung ab und neutralisirt sie mit einem Alkali; das sich ausscheidende Oel schwimmt oben auf der Flüssigkeit. Die Menge des auf diese Art zu erhaltenden Productes ist immer nur gering, und selbst bei dem Arbeiten mit einem beträchtlichen Gewichte Phtalsäure konte ich es nicht in hinreichender Quantität für die Bestimmung des Siedepunktes erhalten. Indessen läfst, aufser der Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften und des characteristischen Vermögens, sich mit zweifach-schwefligsaurem Natron zu vereinigen, die folgende Thatsache keinen Zweifel darüber, dafs diese Substanz mit Benzoylwasserstoff identisch ist : in Berührung mit der Luft absorbirt sie rasch den Sauerstoff derselben, wobei sie geruchlos

und zu einer krystallisirten, mit den Eigenschaften der Benzoësäure begabten Säure wird.

Weiter noch ist es mir gelungen, durch die Einwirkung eines energisch desoxydirenden Körpers auf die so erhaltene Säure wieder die Substanz zu erhalten, aus welcher diese Säure entstanden war. Wenn man nämlich diese Säure in innigem Gemenge mit wasserfreiem Zinnoxydul erhitzt, so geht in Folge tiefer eingreifender Zersetzung Benzin über, zugleich aber auch Benzoylwasserstoff, während ein Theil des Zinnoxyduls zu Zinnoxyd wird. Es wird hierbei die Benzoësäure einfach durch Desoxydation — Verlust der 2 Aeq. Sauerstoff, durch deren Absorption sie aus Benzoylwasserstoff entstanden war — wieder zu Benzoylwasserstoff.

Diese letztere Reaction, welche sich auch mit der natürlichen Benzoësäure ausführen läfst, ist sehr empfindlich und verdient Empfehlung, wenn es sich um den Nachweis kleiner Quantitäten dieser Säure handelt.

Ueber die Constitution der Mellithsäure und ihrer Derivate;

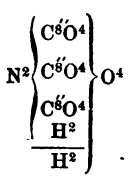
von *C. Weltzien.*

Kolbe sagt in seiner Abhandlung über die chemische Constitution der Mellithsäure, der Paramidsäure und der Euchronsäure (diese Annalen CXXV, 201) : „Welche die näheren Bestandtheile der Euchronsäure und der Paramidsäure sind und welcher Körperklasse dieselben zugehören, ist noch gänzlich unbekannt; es liegt bis jetzt nicht einmal ein Versuch vor, sie in einfache rationelle Beziehung zur Mellith-

säure und zum Paramid zu stellen. Durch die Bearbeitung dieses Gegenstandes für mein Lehrbuch wurde ich veranlafst, das vorhandene Material mit besonderer Rücksicht auf die Frage nach der chemischen Constitution jener Verbindungen zu studiren."

Als ich vor etwa fünf Jahren meine „systematische Zusammenstellung der organischen Verbindungen" (Braunschweig 1860) bearbeitete, befand ich mich genau in derselben Lage und bin mit unbedeutenden Abweichungen genau zu denselben Resultaten gelangt wie Kolbe. Siehe genanntes Buch S. 196 bis 199. Meine Formeln der Euchronsäure und der Paramidsäure sind dieselben wie die, welche Kolbe aufstellt, abgesehen davon, dafs ich die typische Schreibweise anwende, Kolbe dagegen diejenige, welche ihm allein angehört und er allein gebraucht. Ich habe die Paramidsäure Mellithyltriaminsäure genannt, Kolbe giebt ihr den Namen Euchronaminsäure.

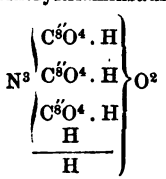
Euchronsäure :



$$(C^8O^4)^{s''}_{H^2}\Big\}N^2,\ O^2,\ 2\,HO\ (Kolbe).$$

Paramidsäure :

Mellithyltriaminsäure



Euchronaminsäure (Kolbe)

$$(C^8O^4)^{s''}_{H^2}\Big\}N^2(H^2N)O.HO.$$

Somit denke ich, dafs die oben angeführte Aeufserung Kolbe's, es liege nicht einmal ein Versuch vor, die hier vorliegenden rationellen Beziehungen zu erklären, mindestens gesagt : ungerechtfertigt ist. Die in meinem Buche S. 198 bei-

gefügten Noten sind ferner denn doch ein Beweis, dafs ich das *vorhandene Material* gründlich zu studiren befleifsigt war.

Hätte dieser verdiente Forscher sich die Mühe genommen, mein Buch durchzusehen, so hätte er sich einige Arbeit und mir das Peinliche, diese Reclamation schreiben zu müssen, erspart.

Kolbe ist aber der Meinung, das Paramid sei das eigentliche Amid der Mellithsäure und stehe zu dieser in gleicher Beziehung wie das Oxamid zur Oxalsäure.

Oxalsäure	Mellithsäure
$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}C^4O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$
Oxamid	**Paramid**
$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$	$\left.\begin{matrix}C^4O^2\\C^4O^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2.$

Dieses ist aber nicht richtig, denn Oxamid ist $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$

und nicht $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$, Kolbe müfste denn unter diesem Namen einen anderen Körper verstehen, als alle anderen Chemiker.

Das Paramid ist das Imid der Mellithsäure, dessen entsprechendes Derivat der Oxalsäure wir nicht kennen.

Paramid	Imid der Oxalsäure
$\left.\begin{matrix}C^4O^2\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H\end{matrix}\right\}N$

und so betrachtet ist die Verdoppelung der Formel des Paramids nicht gerechtfertigt, denn sie leitet sich von 1 Mol. saurem mellithsaurem Ammonium $\left.\begin{matrix}C^4O^2\\H.NH^4\end{matrix}\right\}O^2$ ab.

Carlsruhe, den 5. März 1863.

Constatirung eines Irrthums;

von *Hermann Kolbe.*

In meiner (im Februarheft erschienenen) Abhandlung über die chemische Constitution der Mellithsäure u. s. w. habe ich irrthümlicher Weise das Paramid und das Oxamid in Parallele gestellt. Dieser Irrthum ist durch eine falsche Formel des Oxamids veranlafst, welche mir beim Niederschreiben in die Feder gerieth. Derselbe ist so handgreiflich und zudem für den eigentlichen Gegenstand der Abhandlung so unwesentlich, dafs ich es kaum für nöthig gehalten haben würde, ihn nachträglich exprefs zu berichtigen, wenn ich selbst ihn entdeckt hätte oder von befreundeter Seite darauf aufmerksam gemacht worden wäre. Die Art und Weise jedoch, in welcher diefs inzwischen von Herrn Kekulé im Märzheft S. 375 geschehen ist, veranlafst mich, den begangenen Irrthum hiermit ausdrücklich zu constatiren.

Zu dem anderen Irrthum, welchen Herr Kekulé mir zur Last legt, kann ich mich nicht bekennen*). Der Gegen-

*) Der *nicht* an Silberoxyd gebundene Körper enthält nahezu 51,22 pC. Kohlenstoff und 1,81 pC. Wasserstoff; der an Silberoxyd gebundene Körper enthält die aus der Analyse sich berechnenden Zahlen : 22,7 pC. Kohlenstoff und 0,8 pC. Wasserstoff.

(Wöhler gab an : Die Silberverbindung des Paramids ergab 51,22 pC. Ag = 55,01 AgO. „0,571 dieser Verbindung gaben 0,476 CO_2 u. 0,042 HO, d. h., der an das Silberoxyd gebundene Körper enthielt 51,22 pC. C und 1,81 H.“ Wenn : „der an das Silberoxyd gebundene Körper“ bedeutet : „die Silberoxydverbindung“, so ist in der Angabe des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts ein Irrthum. Wenn „der an das Silberoxyd gebundene Körper“ aber bedeutet : „der an das Silberoxyd gebundene Körper, für sich betrachtet“, so berechnen sich (C wie damals üblich = 76,435 gesetzt, für O = 100) für 100 Th. der an das Silberoxyd gebundenen Substanz 51,23 C und 1,82 H. Es dürfte hiermit dieser Gegenstand als erledigt zu betrachten sein. Kp.)

stand ist übrigens so unbedeutend, dafs Wöhler, welchen die Sache eigentlich angeht, schwerlich die Feder dazu ansetzen wird, den Irrthum aufzuklären.

Zur Geschichte der Gährung;

von *C. Schmidt.*

Pasteur hat der ausführlichen Darstellung seiner Untersuchungen über die Alkoholgährung *) eine historische Einleitung vorausgeschickt, die in Ermangelung genauerer Kenntnifs der deutschen Arbeiten einige Lücken läfst.

Ohne das Verdienst dieser ausgezeichneten Experimentalstudien im Mindesten schwächen zu wollen, finde ich mich zu folgenden Ergänzungen veranlafst.

Das Auftreten von *Bernsteinsäure* bei Gährung reinen Rohrzuckers, Traubenzuckers und des Traubenmostes ist von *mir bereits 1847* durch Analyse des Kalk- und Silbersalzes so wie der reinen Säure festgestellt worden. Ich erhielt aus 2 Kilogrm. Rohrzucker durch Neutralisiren des abgegohrenen Fluidums mit Kalkwasser, Filtriren und Eindampfen circa 8 Grm. bernsteinsauren Kalk, die zur Darstellung des Silbersalzes dienten, so wie durch Destillation von 5 Liter Haut Sauternes, nach vorheriger Neutralisation mit etwas Kalkmilch, im Vacuo bei möglichst niedriger Temperatur gegen 4 Grm. reines Kalksuccinat, das theils als solches analysirt wurde, theils zur Darstellung reiner Säure diente. Ich theilte diese

*) Mémoire sur la fermentation alcoolique. Annales de Chimie et Physique [3] LVIII (1860), 323 bis 426.

interessante Thatsache brieflich Liebig mit, der sie dem Artikel „Gährung“ *) mit folgenden Worten einverleibte :

„ ..... Es ist möglich, dafs die Bildung des Mannits mit der Entstehung *der Bernsteinsäure in Verbindung steht, die nach einer brieflichen Mittheilung von Dr. Schmidt in Dorpat in allen gegohrenen Flüssigkeiten von ihm aufgefunden und erkannt worden ist ...*“

Da Piria und Dessaignes fast gleichzeitig die nahen Beziehungen des Asparagins zur Aepfelsäure und Bernsteinsäure, und die weite Verbreitung des Malamids auf den ersten Stufen der Vegetation nachwiesen, so legte ich kein besonderes Gewicht darauf, sondern schrieb die Bildung der Bernsteinsäure der Spaltung in den jungen Hefezellen gebildeten Asparagins zu, das sich später zum Albuminoïdferment des Zellinhalts umsetzt.

Ein weiteres Resultat dieser Vorstudien zu meinen späteren physiologisch-chemischen Arbeiten ist die Widerlegung der seit Thénard traditionell gewordenen Angabe der Gewichtsverminderung der Hefezellen durch die Gährung. Ich bewies *experimentell das Gegentheil, eine Gewichtszunahme;* bei Gährung mit Zucker allein um circa 50 pC., mit Zucker und Harnstoff gleichzeitig um 60 pC. des Anfangsgewichts wasserfreier Hefe **). Ein beispielsweise l. c. aufgeführter Versuch ergab :

A) 5 CC. Hefe	B) 5 CC. Hefe
= 0,410 bei 100° trocken	= 0,410 bei 100° trocken
1 Grm. Harnstoff	3 Grm. Rohrzucker
1,3 Grm. Rohrzucker	100 CC. Wasser.
100 CC. Wasser.	

Nach vollendeter Gährung wurde der Hefezellen-Bodensatz und der in der Flüssigkeit suspendirte Antheil desselben auf gewogenen Filtern gesammelt; sie wogen bei 100° getrocknet :

A = 0,655 Grm. B = 0,628 Grm.

*) Handwörterbuch der Chemie III, 224.

**) Diese Annalen LXI, 171 (1847).

Ich lasse den damals gezogenen Schlufs (l. c. S. 171) wörtlich folgen :

„.... An diesen Resultaten ist :

„6) *die Vermehrung des Hefenrückstandes* bei den mit *Zucker* in Berührung gewesenen Hefen auffallend, sei es nun mit oder ohne Harnstoff, der überhaupt den Verlauf der Gährung nicht im Mindesten beeinträchtigt. Der Stickstoffgehalt beider, der mit und ohne Zucker gestandenen, erschien ziemlich gleich (10 pC.), der der frischen etwas höher (11,1 pC.), es mufs also offenbar eine Vermehrung der Hefen*cellulose* und zwar höchst wahrscheinlich auf *Kosten des Zuckers* Statt gefunden haben, was das treffliche Fortvegetiren der auswachsenden Zellen in frischem Zuckerwasser, ohne Gährung zu veranlassen, auch sehr gut erklärt."

Wenn daher Pasteur l. c. p. 402, nachdem er beide Thatsachen, die Bernsteinsäurebildung und das Hefezellenwachsthum während der Gährung, als von ihm 1857 und 1858 entdeckt, aufgeführt, in einer Anmerkung sagt :

1) M. Regnault, sans insister autrement, s'exprime ainsi dans son Traité de Chimie IV, p. 185 4. édit. „On a reconnu, que la levure augmente d'environ le quart de son poids." J'ignore à quelle source M. Regnault a puisé cette indication, contraire à l'assertion de M. Thénard, mais vraie d'une manière générale"; so will ich gern glauben, dafs Pasteur die bezeichneten Thatsachen entdeckt hat, ohne zu wissen, dafs sie bereits seit 10 Jahren bekannt waren, hoffe indessen diesen kleinen historischen Irrthum hiermit berichtigt zu haben.

Dorpat, den 20. December 1862.

Berichtigung.

Seite 8, Zeile 3 von oben ist zu setzen :
Thonerde . . . 14,75
statt Thonerde . . . 1,75.

Ausgegeben am 11. April 1863.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXVI. Bandes zweites Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der Glyoxylsäure;

von *Heinrich Debus.*

(Gelesen vor der Royal Society zu London.)

Die einfacheren organischen Zusammensetzungen, wie z. B. das Grubengas, das Aethylen, der Alkohol und die Essigsäure verdienen nicht nur defshalb ein genaueres Studium, weil sich an ihnen, als den Repräsentanten von zahlreichen complicirteren Gebilden, die chemischen Eigenschaften sehr scharf ausgeprägt finden und die Verbindungs- und Umbildungsgesetze leicht enthüllen lassen, sondern auch weil sie in dem wissenschaftlichen Systeme den Uebergang von der Kohlensäure und dem Wasser zu den complicirteren Zusammensetzungen der belebten Natur vermitteln.

Die Glyoxylsäure gehört zu dieser Körperklasse, denn sie verhält sich zu der für die organische Chemie so wichtigen Oxalsäure wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure, und zur Glycolsäure wie der gewöhnliche Aldehyd zum Alkohol.

Diese Verhältnisse veranlafsten mich, mit der Glyoxylsäure die in den folgenden Zeilen beschriebenen Versuche anzustellen.

Verbindungen von glyoxylsauren mit schwefligsauren Salzen.

a. *Glyoxylsaures Natron mit schwefligsaurem Natron.*— Mischt man eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Natron mit $^1/_4$ ihres Volums einer bis fast zur Syrupdicke eingedampften Glyoxylsäurelösung, so bildet sich im Laufe von ein bis zwei Tagen ein aus kleinen undeutlichen Krystallen bestehender Niederschlag. Diese Krystalle werden auf einem Filter gesammelt, mit wenigem eiskaltem Wasser gewaschen, darauf aus der geringsten Menge warmen Wassers umkrystallisirt und endlich über Schwefelsäure getrocknet.

Diese Verbindung ist farblos, leicht in Wasser löslich und entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure schweflige Säure. Auf dem Platinblech zeigt sie das den meisten organischen Substanzen eigenthümliche Verhalten, und ihre Lösung wird nicht von Kali oder Ammoniak, aber von essigsaurem Bleioxyd weifs gefällt.

Die Analyse lieferte die folgenden Resultate :

I. 0,361 Grm., mit Schwefelsäure vorsichtig abgedampft und der Rückstand schwach geglüht, gaben 0,254 Grm. schwefelsaures Natron. Eine Menge Schwefelsäure, von derselben Qualität als die zu dem vorigen Versuch benutzte, im Platintiegel verdampft liefs das Gewicht des letzteren unverändert.

II. 0,4365 Grm., mit Salzsäure abgedampft, gaben nach schwachem Glühen des Rückstands 0,2515 Grm. Chlornatrium. Diese 0,2515 Grm., mit Schwefelsäure behandelt, gaben 0,306 Grm. schwefelsaures Natron. Die Reinheit der zu diesem Versuch benutzten Salzsäure wurde besonders festgestellt.

0,573 Grm., in verdünnter Lösung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt und darauf mit Chlorbaryum gefällt, gaben 0,690 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,565 Grm. von einer anderen Darstellung mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,248 Grm. Kohlensäure und 0,051 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach :

	I.	II.
Kohlenstoff	—	11,97
Wasserstoff	—	1,00
Natrium	22,80	22,67
Sauerstoff	—	—
Schwefel	—	16,55.

Die Formel $C_2HNaO_3 + SHNaO_3$ verlangt :

Kohlenstoff	24	12
Wasserstoff	2	1
Natrium	46	23
Sauerstoff	96	48
Schwefel	32	16
	200	100.

Die Verbindung ist also ein Doppelsalz von saurem schwefligsaurem Natron mit saurem glyoxylsaurem Natron, und die obigen Zahlen bestätigen für die Glyoxylsäure die Formel $C_2H_2O_3$ *).

b. *Glyoxylsaurer Kalk mit schwefligsaurem Kalk.* — Glyoxylsaurer Kalk in wenig Wasser vertheilt löst sich schnell auf, wenn ein Strom schwefliger Säure durchgeleitet wird. Nachdem die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwas concentrirt worden ist, setzen sich aus derselben, wenn man sie im Exsiccator stehen läfst, farblose Krystalle ab. Diese werden aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet.

Diese Substanz ist gleich der Natronverbindung leicht löslich in Wasser und giebt in ihrer Auflösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag von Gyps, während der Geruch der schwefligen Säure bemerkbar wird. Mit Kalkwasser verhält sie sich wie der glyoxylsaure Kalk und auf Zusatz von Ammoniak entsteht eine weifse, in Wasser

*) Diese Annalen CII, 29 und CX, 327.

schwer lösliche Verbindung. Kohlensaurer Kalk zersetzt die Substanz nicht, noch erhält man in sehr verdünnten Auflösungen mit Chlorbaryum eine Fällung.

Die Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Bestimmungen :

0,351 Grm. gaben nach der gewöhnlichen Methode 0,145 Grm. kohlensauren Kalk.

0,56 Grm. von anderer Darstellung, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oxydirt, gaben 0,555 Grm. schwefelsauren Baryt.

Demnach berechnen sich für 100 Theile :

Calcium	16,52
Schwefel	13,62.

Diese Zahlen entsprechen einem Doppelsalz von gleichen Atomen saurem schwefligsaurem und glyoxylsaurem Kalk mit $2^1/_2$ Atomen Wasser.

Die Formel $2\,[C_2HCaO_3 + SHCaO_3] + 5\,H_2O$ verlangt :

Calcium	16,73
Schwefel	13,38.

Die Mutterlauge von dieser Verbindung muſs, wie sich aus der Darstellungsweise ergiebt, freie Glyoxylsäure enthalten. Um diese durch den Versuch nachzuweisen, wurde die Mutterlauge auf dem Wasserbade eingetrocknet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol hatte eine Säure aufgenommen, welche mit Kreide ein schwefelfreies Kalksalz lieferte, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, sonst aber das Verhalten des glyoxylsauren Kalks zeigte.

Wenn man die Substitutionsproducte oder Verbindungen von leicht veränderlichen Substanzen untersucht, muſs man immer die in den Formeln vorausgesetzte Anordnung der Elemente durch besondere Versuche controliren. Man suchte daher den in dem eben beschriebenen wohlkrystallisirten Doppelsalz angenommenen glyoxylsauren Kalk wieder zu regeneriren.

Die Auflösung des Doppelsalzes in Wasser wurde zur Entfernung des Kalks mit Oxalsäure versetzt und das Filtrat von dem oxalsauren Kalk, um die schweflige Säure zu verjagen, auf dem Wasserbade zur Syrupdicke abgedampft. Die rückständige Säure gab nun, nachdem sie in mehr Wasser gelöst und mit Kreide neutralisirt war, ein Kalksalz, das nach gehöriger Concentration seiner Auflösung in den Formen des glyoxylsauren Kalks krystallisirte und auch die sonstigen Eigenschaften des letzteren zu erkennen gab.

Die Glyoxylsäure ist, wie bekannt, eine starke Säure, sie löst Zink und treibt andere schwächere Säuren aus ihren Salzen aus. Wären diese sauren Eigenschaften weniger hervorstechend, dann würde sie sich wahrscheinlich direct mit den schwefligsauren Salzen, wie das Salicylhydrür und die anderen Aldehyde, verbinden; denn wie die unten beschriebenen Versuche lehren, hat sie andere Eigenschaften mit diesen Körpern gemein.

Glyoxylsaurer Kalk mit milchsaurem Kalk.

In ähnlicher Weise, wie man die Glyoxylsäure durch Oxydation des Alkohols C_2H_6O gewinnt, wird man wahrscheinlich die Säure $C_3H_4O_3$ von dem Propylalkohol darstellen können. Da aber der Propylalkohol sehr schwer zugänglich ist, so versuchte ich zunächst durch Oxydation der Milchsäure die homologe der Glyoxylsäure zu erhalten. Man hat :

$$C_3H_6O_3 - H_2 = \underbrace{C_3H_4O_3}_{\text{Brenztraubensäure ?}}$$

Zwei mit Salpetersäure und Milchsäure angestellte Versuche gaben nicht das gewünschte Resultat. In gelinder Wärme schien keine Einwirkung stattzufinden, und Anwendung höherer Temperatur oder concentrirter Säure liefsen nur die Bildung der Oxalsäure zu.

Es ist bekannt, dafs Platin, welches für sich von Salpetersäure nicht angegriffen wird, leicht von dieser Säure

aufgelöst wird, wenn man dasselbe mit Silber legirt. Es schien mir daher nicht unwahrscheinlich, dafs mit Alkohol gemischte Milchsäure bei gelinder Wärme von der Salpetersäure oxydirt werden würde.

Der Versuch, mit einer Mischung von gleichen Gewichten Alkohol, Milchsäure und einer passenden Menge von Salpetersäure, in derselben Weise wie die Darstellung der Glyoxylsäure ausgeführt, lieferte eine Säure, deren Kalksalz weder die Eigenschaften des glyoxylsauren noch die des milchsauren Kalks zeigte. Dasselbe löste sich namentlich in kochendem Wasser in geringerer Menge als der milchsaure oder glyoxylsaure Kalk, und das Aufgelöste schied sich während des Erkaltens wieder in krystallinischen Krusten ab.

Die Analyse der mehrmals umkrystallisirten Substanz lieferte folgende Zahlen :

0,241 Grm. gaben nach dem Glühen und Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak 0,110 Grm. kohlensauren Kalk.

0,425 Grm. gaben 0,423 Grm. Kohlensäure und 0,144 Grm. Wasser.

In Procenten :		Berechnet nach $C_5H_8Ca_2O_7$
Kohlenstoff	27,14	27,27
Wasserstoff	3,76	3,63
Calcium	18,25	18,18
Sauerstoff	—	50,92
		100,00.

Nach der Formel $C_5H_8Ca_2O_7$ könnte die Substanz eine Verbindung von glyoxylsaurem und milchsaurem Kalk sein :

Glyoxylsaurer Kalk	=	$C_2H\ Ca\ O_3$
Milchsaurer Kalk	=	$C_3H_5Ca\ O_3$
Wasser	=	$H_2\ O$
		$C_5H_8Ca_2O_7$

eine Zusammensetzung, welche durch die folgenden Versuche bestätigt wird.

Die Lösung des Salzes $C_5H_8Ca_2O_7$ giebt mit Kalkwasser einen Niederschlag, der sich gleich nach seiner Bildung in verdünnter Essigsäure wieder auflöst, jedoch nach einiger

Zeit, besonders wenn man die Flüssigkeit kocht, unlöslich in dieser Säure wird. Das gleiche Verhalten zeichnet die glyoxylsauren Salze aus :

$$2\,(C_2HCaO_3) + CaHO = \underbrace{C_2Ca_2O_4}_{\text{Oxalsaurer Kalk}} + \underbrace{C_2H_3CaO_3}_{\text{Glycolsaurer Kalk.}}$$

Läfst sich die Formel $C_5H_8Ca_2O_7$ in $[C_2HCaO_3 + C_3H_5CaO_3 + H_2O]$ auflösen, dann mufs ein durch diese Formel ausgedrücktes Gewicht der Substanz durch kochendes Kalkwasser in 1 Atom milchsauren, $^1/_2$ At. glycolsauren und $^1/_2$ At. oxalsauren Kalk zersetzt werden. Das Gewicht des letzteren läfst sich leicht finden.

0,76 Grm. der obigen Verbindung wurden in Wasser gelöst und mit einer hinreichenden Menge klaren Kalkwassers einige Zeit gekocht.

Um kohlensauren Kalk fern zu halten setzte man nach beendigter Zersetzung Essigsäure zu, sammelte den gebildeten oxalsauren Kalk auf einem Filter und verwandelte denselben nach der bekannten Methode in kohlensauren Kalk. Das Gewicht von diesem fand man = 0,168 Grm., entsprechend 28,3 pC. oxalsaurem Kalk. Nach der Formel $C_5H_8Ca_2O_7$ sollten 29,0 pC. gefunden worden sein.

Zur Bestätigung dieses Resultates wurde die directe Bildung des vorliegendes Salzes durch Zusammenfügen der in demselben angenommenen Componenten versucht. Zu diesem Zwecke löste man äquivalente Quantitäten milchsauren und glyoxylsauren Kalk jede für sich in der geringsten Menge kochenden Wassers und mischte beide Lösungen. Nach dem Erkalten fand sich eine reichliche Krystallisation vor, die in Form und sonstigen Eigenschaften ganz mit der Verbindung $C_5H_8Ca_2O_7$ übereinstimmte.

Zwei Löslichkeitsbestimmungen, (I), mit Salz erhalten durch Mischung von milchsaurem und glyoxylsaurem Kalk,

und (II), mit Salz dargestellt von der Säure, welche durch Oxydation einer Mischung von Milchsäure und Alkohol erhalten war, lieferten einen weiteren Beweis der Identität beider Substanzen.

(I) 5,003 Grm. einer bei 18°,5 gesättigten Lösung hinterliefsen nach dem Verdampfen des Wassers bei 100° 0,0265 Grm. Rückstand.

(II) 3,151 Grm. bei derselben Temperatur gesättigter Lösung gaben nach dem Verdampfen bei 100° 0,017 Grm. Rückstand.

Demnach löst sich bei der bezeichneten Temperatur ein Theil von (I) in 187 Theilen Wasser, ein Theil von (II) in 184 Theilen Wasser.

Die Formel $C_5H_8Ca_2O_7 = [C_2HCaO_3 + C_3H_5CaO_3 + H_2O]$ kann daher als bewiesen betrachtet werden. Das letzte Glied derselben läfst sich durch Wärme eliminiren, jedoch scheint der Rest nicht ohne Veränderung dem Processe zu entgehen.

Die Neigung, das eben beschriebene Doppelsalz zu bilden, ist vielleicht der Grund, dafs sich die oxydirende Wirkung der Salpetersäure nur auf den Alkohol erstreckt.

Ueber die Ammoniakverbindungen der glyoxylsauren Salze.

Reines und wohlkrystallisirtes glyoxylsaures Ammoniak wurde gepulvert und in der geringsten Menge lauwarmen Wassers gelöst. Die Lösung theilte man in zwei gleiche Theile und vermischte den ersten Theil mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium. Alsbald erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer durchsichtigen Gallerte, gleich der frisch gefällten Kieselsäure und von solcher Consistenz, dafs man das Gefäfs umdrehen konnte ohne einen Tropfen des Inhaltes zu verlieren. Nach einigen Stunden bildeten sich in dieser Gallerte weifse Punkte, die mit der Zeit an Zahl und Gröfse sich vermehrten, und nach 24 Stunden war die gallertartige Masse verschwunden und durch ein Haufwerk von Krystallen ersetzt.

Diese Krystalle stimmten in Form und Eigenschaften mit dem glyoxylsauren Kalk überein. — Der zweite Theil der oben erwähnten Lösung von glyoxylsaurem Ammoniak wurde mit einer Mischung von Chlorcalcium und essigsaurem Ammoniak versetzt. In diesem Falle bildete sich nicht sogleich ein Niederschlag, aber nach einigen Stunden trübte sich die Flüssigkeit und es schied sich ein weifser pulveriger Niederschlag ab, dessen vollständige Bildung einen ganzen Tag in Anspruch nahm. Dieser Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, gab sich als eine Ammoniakverbindung des glyoxylsauren Kalks zu erkennen.

Ein ähnliches Resultat wurde durch Fällung des glyoxylsauren Ammoniaks mit essigsaurem Kalk unter zeitweisem Zusatz von solchen Mengen von Ammoniak, als zur Erhaltung der Neutralität der Flüssigkeit nothwendig waren, erhalten.

Die so dargestellte Verbindung war farblos oder schwach gelblich gefärbt, in Wasser schwer, in verdünnter Essigsäure aber leicht und vollständig löslich. Im Mörser gepulvert wird sie sehr electrisch, und sie verbrennt auf dem Platinblech leicht zu grauem kohlensaurem Kalk. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch, giebt keinen Niederschlag mit Kalkwasser und bildet während des Abdampfens Häute an ihrer Oberfläche.

Die folgenden Bestimmungen lassen ihre Zusammensetzung erkennen :

0,189 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,0615 Grm. kohlensauren Kalk.

0,236 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben 0,293 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

0,26 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,206 Grm. Kohlensäure und 0,088 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

		$3(C_2HCaO_3), 2NH_3 + H_2O$
Kohlenstoff	21,60	21,75
Wasserstoff	3,76	3,32
Calcium	17,70	18,12
Stickstoff	7,80	8,45
Sauerstoff	—	—

Die berechneten Zahlen stimmen nicht gut mit den durch den Versuch gefundenen überein. Die Abweichungen erklären sich, wenn man in Erwägung zieht, dafs die analysirte Substanz als Niederschlag abgeschieden, keinen weiteren Reinigungsprocessen unterworfen werden konnte.

Wenn also das glyoxylsaure Ammoniak durch essigsauren Kalk zersetzt wird, dann bildet sich essigsaures Ammoniak und glyoxylsaurer Kalk, letzterer entzieht dann einem Theile des essigsauren Ammoniaks das Ammoniak und bildet so die oben beschriebene Verbindung.

Mehrere Gramme dieser Substanz wurden mit Wasser und gerade so viel Oxalsäure gemischt, als nöthig waren, um $^2/_3$ des Kalkes in oxalsauren Kalk zu verwandeln. Ist die oben angenommene Zusammensetzung die richtige, dann mufs die über dem oxalsauren Kalk befindliche Flüssigkeit glyoxylsaures Ammoniak und glyoxylsauren Kalk in Auflösung enthalten.

Nachdem alle Oxalsäure gebunden, wurde filtrirt und das Filtrat im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft. Die Flüssigkeit gab in dieser Weise bis zum letzten Tropfen warzenförmige, zu harten Krusten vereinigte Krystalle. Diese wurden zweimal umkrystallisirt und jedesmal die zuerst sich bildenden Krystalle von den später erscheinenden Formen getrennt. Es gelang in dieser Weise zwei Arten von Krystallen abzuscheiden, die sich als Verbindungen der Glyoxylsäure mit Kalk und Ammoniak zu erkennen gaben. Dieser

Versuch bestätigt also die aus den analytischen Resultaten für unsere Verbindung abgeleitete Formel $3(C_2HCaO_3)$, $2NH_3 + H_2O$.

Eine der beschriebenen ähnliche Verbindung läfst sich auch direct aus glyoxylsaurem Kalk und Ammoniak darstellen.

Zu diesem Zwecke bereite man eine in der Siedehitze gesättigte Lösung von glyoxylsaurem Kalk, setze ein paar Tropfen Ammoniak zu und filtrire; zu dem Filtrat wird Ammoniak in kleinen Mengen zugefügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Diese Fällung sammelt man auf einem Filter und trocknet dieselbe nach dem Auswaschen über Schwefelsäure im luftleeren Raume.

Die Eigenschaften der so dargestellten Substanz stimmen ganz mit denen der vorher beschriebenen Verbindung überein.

Hinsichtlich ihrer Darstellung mag noch bemerkt werden, dafs die ersten Antheile der Fällung in der Regel reicher an Kalk ausfallen und defshalb entfernt werden müssen, und dafs man die Einwirkung des Ammoniaks am Besten bei einer Temperatur von 50 bis 60° stattfinden läfst.

Die Analyse ergab die folgenden Resultate :

0,161 Grm. gaben 0,079 Grm. kohlensauren Kalk.

0,227 Grm. mit Natronkalk verbrannt lieferten 0,316 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

0,488 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,402 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

In Procenten :

		Berechnet nach $3(C_2HCaO_3)$, $2NH_3$
Kohlenstoff	22,47	23,00
Wasserstoff	2,86	2,87
Calcium	19,62	19,16
Stickstoff	8,74	8,94
Sauerstoff	—	—

Diese Verbindung enthält also ein Atom Wasser weniger als die vorhergehende. Entzieht man ihr den Kalk durch Oxalsäure, dann bildet der Rest nach dem Verdunsten des Wassers eine gummiartige Masse, die sich wie ein Gemenge von Glyoxylsäure und glyoxylsaurem Ammoniak verhält.

Glyoxylsaures Silberoxyd und Ammoniak. — Eine concentrirte Lösung von glyoxylsaurem Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen, aus glyoxylsaurem Silberoxyd bestehenden Niederschlag. Enthält aber die Lösung des glyoxylsauren Ammoniaks noch andere Ammoniaksalze, z. B. salpetersaures Ammoniak, dann bekommt man einen weifsen pulverigen und ammoniakhaltigen Niederschlag.

Eine unter den zuletzt erwähnten Bedingungen bereitete Substanz gab nach dem Trocknen im luftleeren Raum die folgenden analytischen Resultate :

0,442 Grm. mit Natronkalk geglüht lieferten 0,408 Grm. AmCl, $PtCl_2$.

0,238 Grm. mit Salzsäure behandelt gaben 0,172 Grm. AgCl und 0,011 Grm. metallisches Silber.

In Procenten :

		Berechnet nach $4(C_2HAgO_3), 3NH_3 - 3H_2O$
Stickstoff	5,80	5,82
Silber	59,01	59,9.

Die Abwesenheit der Salpetersäure in diesem Salze wurde durch einen besonderen Versuch mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Eisenoxydul festgestellt. Durch einfaches Erhitzen liefs sich das Silber nicht bestimmen, weil sich die Verbindung mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt.

Glyoxylsaures Bleioxyd mit Ammoniak. — Wird essigsaures Bleioxyd nach und nach einer aus Auflösungen von essigsaurem Ammoniak und glyoxylsaurem Ammoniak bestehenden Mischung zugefügt, dann bildet sich ein reichlicher, in Wasser schwer oder unlöslicher Niederschlag.

0,409 Grm. desselben gaben 0,243 Grm. metallisches Blei.

0,589 Grm. gaben nach dem Glühen mit Natronkalk 0,209 Grm. AmCl, $PtCl_2$.

Aus diesen Daten berechnet sich für 100 Theile :

		Berechnet nach $7\,(C_2HPbO_3),\ 2\,NH_3 - 2\,H_2O$
Stickstoff	2,22	2,27
Blei	59,4	58,7.

Die analysirte Substanz war über Schwefelsäure getrocknet und wurde während des Pulverns sehr electrisch.

Die Lösung des krystallisirten glyoxylsauren Ammoniaks in Ammoniak färbt sich schon unter der Siedehitze braun unter Bildung von sauren, wahrscheinlich Stickstoff enthaltenden Zersetzungsproducten, welche weder für sich noch in Verbindung mit Basen krystallisirt erhalten werden konnten. Die beschriebenen Verbindungen des Ammoniaks mit glyoxylsauren Salzen zersetzen sich in der Wärme und unter dem Einflufs von verschiedenen Körpern ebenfalls mit Leichtigkeit, die Zersetzungsproducte konnten aber aus dem gleichen Grunde bisher keiner näheren Untersuchung unterworfen werden; denn alle Versuche, von den letzteren wohlcharacterisirte Verbindungen zu isoliren, lieferten nicht die gewünschten Resultate.

Ein Versuch, welcher die Anziehung zwischen den glyoxylsauren Salzen und dem Ammoniak zeigt, mag noch hier beschrieben werden. Wirk die Kalkverbindung $3\,(C_2HCaO_3)$, $2\,NH_3$ mit Kalilauge übergossen und erwärmt, so wird das in ihr enthaltene Ammoniak nur sehr langsam und unvollständig ausgetrieben. Läfst man das Wasser auf dem Sandbade verdampfen und erhitzt den trockenen Rückstand über der Lampe, so färbt sich derselbe prachtvoll hochroth, welche Farbe bei fortgesetztem Erhitzen wieder verschwindet, während Ströme von Ammoniak entweichen. Diese rothe Sub-

stanz konnte nicht isolirt werden. Wahrscheinlich bilden sich unter diesen Bedingungen entferntere Stickstoffderivate.

Einwirkung von Reductionsmitteln auf Glyoxylsäure und glyoxylsauren Kalk.

a. *Jodwasserstoff.* — Glyoxylsaurer Kalk wurde mit einem Ueberschufs von Jodwasserstoff in verschlossenen Röhren mehrere Tage lang auf 100 bis 110° erhitzt. Die braun gewordene Flüssigkeit setzte man längere Zeit dem Einflufs der Luft aus und sättigte dieselbe endlich mit kohlensaurem Kalk. Das Filtrat von dem Ueberschufs des letzteren auf dem Wasserbade concentrirt, gab auf Zusatz von Alkohol einen aus glyoxylsaurem Kalk bestehenden Niederschlag, dessen Menge fast dem ursprünglich angewandten gleich kam. Jodwasserstoff scheint bei 100° nur sehr langsam auf die Glyoxylsäure zu wirken; als die Röhren aber zu 130° erhitzt wurden, explodirten dieselben beim Oeffnen.

b. *Schwefelwasserstoff.* — Concentrirte Glyoxylsäure wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und darauf mehrere Tage im verschlossenen Gefäfse stehen gelassen. Dem Anscheine nach hatte keine Einwirkung stattgefunden. Als aber diese Flüssigkeit im Exsiccator über Kalistücken und später über Schwefelsäure im luftleeren Raume concentrirt wurde, erstarrte sie zu einer aus weifsen Warzen bestehenden Krystallmasse. Diese war von einer schmierigen Mutterlauge durchtränkt, und so leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich, dafs ihre Darstellung im reinen Zustande aufgegeben werden mufste.

Eine concentrirte Lösung von glyoxylsaurem Kalk wurde wiederholt mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und stehen gelassen. Als man einen Theil dieser Auflösung im luftleeren Raum verdampfen liefs, hinterblieb eine gummiartige, nicht

krystallisirende, schwefelhaltige Masse. Um das lästige Abdampfen im leeren Raume zu umgehen, wurde der Rest der schwefelwasserstoffhaltigen Lösung mit etwas mehr als seinem gleichen Vol. Alkohol versetzt, wodurch die gebildete Verbindung als ein sehr voluminöser Niederschlag fast vollständig abgeschieden wurde. Diesen sammelte man auf einem Filter und liefs denselben nach sorgfältigem Auswaschen mit Weingeist zwischen Filtrirpapier stark auspressen. Behufs weiterer Reinigung wurde der feste Prefsrückstand in wenig Wasser gelöst und die filtrirte Lösung im leeren Raume abgedampft.

Man erhielt so einen durchsichtigen, glasartigen, sehr spröden Rückstand, der als das Kalksalz einer Säure, die zur Glyoxylsäure in einem ähnlichen Verhältnifs wie die Thiacetsäure zur Essigsäure steht, betrachtet werden kann. Das Pulver dieser Substanz zeigt mit Wasser eine eigenthümliche Erscheinung. Uebergiefst man es nämlich mit Wasser, so verwandelt es sich in eine zähe, schwach röthliche Masse, die sich in Fäden ausziehen läfst, ähnlich dem bis zum Erweichen erhitzten Glase. Das Salz löst sich in reichlicher Menge in Wasser. Diese Auflösung wird von Quecksilberchlorid und essigsaurem Zinkoxyd weifs, von essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd gelb, und von schwefelsaurem Kupferoxyd schwarz gefällt. Der gelbe Silberniederschlag wird nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, der essigsaure Bleiniederschlag aber erst in der Siedehitze schwarz. Salzsäure bewirkt keinen, Ammoniak einen flockigen weifsen Niederschlag und Kalkwasser zeigt damit dasselbe Verhalten, wie mit glyoxylsaurem Kalk. Die Farbe des Jods verschwindet augenblicklich in einer Auflösung der vorliegenden Verbindung, ähnlich wie in anderen Schwefelsalzen, z. B. dem xanthogensauren Kali *),

*) Kekulé, diese Annalen, CXXIII, 273.

Eisenchlorid wirkt dem Jod ähnlich und scheint in Chlorür überzugehen. Auf dem Platinblech in Pulverform erhitzt schwärzt sich der Körper und brennt wie Zunder ab; in einem an einem Ende verschlossenen Röhrchen entwickelt er bei hoher Temperatur einen Mercaptangeruch.

Die wässerige Auflösung dieses Schwefelwasserstoffderivates kann nicht ohne Zersetzung gekocht werden; dieselbe färbt sich gelb, oxalsaurer Kalk scheidet sich ab und in der Flüssigkeit bleibt ein nicht krystallisirendes Kalksalz.

Um über die Homogeneität dieser amorphen Substanz einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wurde dieselbe in einer zu ihrer vollständigen Auflösung nicht hinreichenden Mischung von Alkohol und Wasser sorgfältig vertheilt und längere Zeit damit digerirt. Der nicht gelöste Theil wird in dem Folgenden mit S und der durch Verdampfen der Lösung im leeren Raum gewonnene Rückstand mit S′ bezeichnet werden. Beide waren über Schwefelsäure getrocknet.

S. 0,731 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,508 Grm. Kohlensäure und 0,186 Grm. Wasser.

0,423 Grm. mit Salpetersäure gekocht, die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und der Niederschlag nach bekannter Methode von salpetersaurem Baryt befreit, gaben 0,390 Grm. schwefelsauren Baryt.

S′. 0,274 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,192 Grm. Kohlensäure und 0,074 Grm. Wasser.

S + S′. 0,557 Grm. von anderer Darstellung mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,381 Grm. Kohlensäure.

0,400 Grm. mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oxydirt gaben 0,357 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,490 Grm. in Wasser gelöst und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, gaben einen Niederschlag, der nach der gewöhnlichen Methode 0,192 Grm. kohlensauren Kalk lieferte.

Nach diesen Bestimmungen enthält die Substanz in 100 Theilen :

	S	S'	(S + S')
Kohlenstoff	18,95	19,11	18,65
Wasserstoff	2,82	3,00	—
Calcium	—	—	15,67
Sauerstoff	—	—	—
Schwefel	12,67	—	12,26.

Die Formel $C_4H_2Ca_2\left.\begin{matrix}O_5\\S\end{matrix}\right\} + 3\,H_2O$ verlangt :

Kohlenstoff	18,75
Wasserstoff	3,12
Calcium	15,62
Sauerstoff	—
Schwefel	12,50.

Nach der Gleichheit der Zusammensetzung von S und S' läfst sich das Derivat als homogen betrachten, und die Analysen zeigen ferner, dafs seine Bildung nach der folgenden Gleichung erfolgt :

$$2\,(C_2HCaO_3 + H_2O) + H_2S = C_4H_2Ca_2\left.\begin{matrix}O_5\\S\end{matrix}\right\} + 3\,H_2O.$$

Glyoxylsaurer Kalk

Die oben erwähnte krystallisirte Säure, die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure in der Kälte entsteht, läfst sich der Analogie nach nach der Formel $C_4H_4\left.\begin{matrix}O_5\\S\end{matrix}\right\}$ zusammengesetzt betrachten. In dieser Säure lassen sich 2 At. Wasserstoff gegen Metall austauschen. Aber keines der Salze, die ich so darstellte, eben so wenig als das Derivat, welches durch Einwirkung des Jods auf das Kalksalz entsteht, konnte in Krystallen erhalten werden, und ich gab daher die weitere Untersuchung dieser Verbindungen auf.

Einwirkung des Zinks auf Glyoxylsäure. — Mit Salzsäure wohl gereinigte und darauf mit Wasser gewaschene Zinkstücke wurden von concentrirter Glyoxylsäure unter Wärmeentwickelung stark angegriffen, ohne aber zugleich eine entsprechende Menge Gas zu entwickeln. Nachdem Metall und Säure

24 Stunden in Berührung gewesen waren, hatte die Reaction noch nicht ihr Ende erreicht, denn die Flüssigkeit enthielt noch eine beträchtliche Menge freier Glyoxylsäure. Die Einwirkung wurde daher 10 Stunden lang durch die Wärme des Wasserbades befördert. Die nun gelb gewordene Flüssigkeit reagirte nur noch schwach sauer und enthielt keine Glyoxylsäure mehr. Dieselbe wurde von den Zinkstücken, welche mit einem weifsen krystallinischen Pulver bedeckt waren, durch ein Filter getrennt, und gleichzeitig mit Schwefelwasserstoffgas und kohlensaurem Kalk behandelt. Das aufgelöste Zink wurde als Schwefelzink abgeschieden und der kohlensaure Kalk von der freigemachten Säure aufgelöst. Das von dem Schwefelzink und überschüssigen kohlensauren Kalk getrennte Filtrat gab bis zum letzten Tropfen Krystalle von den Formen des glycolsauren Kalks.

Diese Krystalle wurden nach gehöriger Reinigung und Vorbereitung mit folgenden Resultaten analysirt.

I. 0,371 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 125° 0,078 Grm. Wasser und gaben nach dem Glühen und Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak 0,154 Grm. kohlensauren Kalk.

II. 0,194 Grm. Salz von einer anderen Darstellung verloren bei 108° 0,041 Grm. Wasser und gaben 0,080 Grm. kohlensauren Kalk.

Demnach in 100 Theilen :

	I.	II.
Calcium	16,5	16,49
Wasser	21,02	21,13.

Nach der Formel $2(C_2H_3CaO_3) + 3H_2O$ hat man

Calcium	16,3
Wasser	22,1.

Der Wassergehalt des über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrockneten glycolsauren Kalks wird in der Regel etwas niedriger gefunden, als man nach der gegebenen Formel

berechnet *). Vergleicht man aber die gefundenen Mengen Calcium mit dem im wasserfreien Salz enthaltenen, so ergiebt sich fast vollkommene Uebereinstimmung der Theorie mit dem Versuche

	I.	II.	Theorie
Calcium	21,03	20,90	21,05.

Das untersuchte Salz ist also glycolsaurer Kalk.

Um die Identität der durch Reduction der Glyoxylsäure mit der durch Oxydation des Alkohols erhaltenen Glycolsäure festzustellen, wurden die folgenden Löslichkeitsbestimmungen mit den Kalksalzen gemacht.

A = Kalksalz der von Alkohol erhaltenen Glycolsäure.

B = Kalksalz der von Glyoxylsäure dargestellten Glycolsäure.

A. 3,073 Grm. bei 12° gesättigter Lösung gaben in einem Platintiegel abgedampft 0,027 Grm. Rückstand bei 100° getrocknet.

B. 1,767 Grm. bei 12° gesättigter Lösung gaben 0,016 Grm. Rückstand.

3,206 bei 7° gesättigter Lösung gaben 0,028 Grm. Rückstand.

100 Theile Wasser lösen demnach :

	T. 12°	T. 7°
A.	0,886	—
B.	0,913	0,881.

Man ist daher berechtigt, die Salze A und B und damit die in ihnen enthaltenen Säuren als identisch zu betrachten, ein Urtheil, das durch die vergleichende Untersuchung anderer Eigenschaften derselben bestätigt wurde. Kalkwasser, essigsaures Zinkoxyd, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, sowie Quecksilberchlorid zeigten mit beiden Salzen gleiches Verhalten.

Die Glyoxylsäure kann nun auf zwei Wegen in Glycolsäure übergehen, entweder durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff, wie folgende Gleichung zeigt :

*) Diese Annalen C, 8 und CII, 27.

$$C_2H_2O_3 + H_2 = C_2H_4O_3$$
Glycolsäure,

oder durch Aufnahme der Elemente des Wassers und gleichzeitige Bildung von Oxalsäure :

$$2(C_2H_2O_3) + H_2O = C_2H_2O_4 + C_2H_4O_3 \quad . \; . \; . \; (1)$$
Oxalsäure Glycolsäure

Ueber den Einflufs des Zinks könnte man also die in den folgenden Gleichungen dargestellten Zersetzungen haben :

$$3(C_2H_2O_3) + Zn_4 = 2(C_2H_3ZnO_3) + C_2Zn_2O_2 \quad . \; . \; . \; (2)$$
Glycols. Zink Glyoxyls. Zink

$$2(C_2H_2O_3) + H_2O + Zn_3 = C_2H_3ZnO_3 + C_2Zn_2O_4 + H_3 \quad . \; . \; . \; (3)$$
Glycols. Zink Oxals. Zink

Da die glyoxylsauren Salze, welche mehr als ein Atom Metall enthalten, sehr leicht die in (1) dargestellte Zersetzung erleiden, so kann, selbst wenn der Hergang nach (2) verläuft, eine gewisse Menge oxalsaures Zinkoxyd gebildet werden, jedoch nie mehr als ein Atom neben fünf Atomen glycolsaurem Salz. Würde aber die Reaction nach (3) stattfinden, dann sollte man neben fünf Atomen glycolsaurem Zinkoxyd fünf Atome oxalsaures Salz und eine dem aufgelösten Zink entsprechende Menge Wasserstoff, d. h. 15 Atome erhalten. Es wurde daher zunächst das Verhältnifs der Oxalsäure zur Glycolsäure bestimmt.

Eine unbestimmte Menge Glyoxylsäure wurde mit Zink bis zur vollständigen Verwandlung behandelt. Die von dem unangegriffenen Zink sorgfältig getrennte Flüssigkeit wurde in zwei gleiche Theile gewogen und in dem einen die Oxalsäure nach der bekannten Methode, in dem anderen aber die Glycolsäure durch Verwandlung des Zinksalzes in Kalksalz, Abdampfen und Trocknen des letzteren bei 100° bestimmt. Man erhielt so 0,98 Grm. glycolsauren Kalk, welcher 21,4 pC. Calcium enthielt, während die Rechnung 21,05 pC. fordert, und 0,005 Grm. kohlensauren Kalk von dem gefundenen oxalsauren Kalk. — Man erinnert sich eines weifsen krystallinischen Pul-

vers, welches sich auf dem Zink während der Einwirkung dieses Metalls auf die Glyoxylsäure absetzt. Dieses Pulver konnte glyoxylsaures oder oxalsaures Zinkoxyd sein. Dasselbe wurde in Ammoniak gelöst und die Lösung ebenfalls nach der bekannten Methode auf Oxalsäure untersucht. Nach dem Glühen des gefundenen oxalsauren Kalks blieben 0,095 Grm. = kohlensaurer Kalk.

Im Ganzen wog also der von dem oxalsauren Kalk abstammende kohlensaure Kalk 0,100 Grm. = 0,090 Grm. Oxalsäure. Der glycolsaure Kalk wurde zu 0,98 Grm. = 0,784 Grm. Glycolsäure bestimmt. Folglich ist das Atomverhältnifs :

Oxalsäure : Glycolsäure = 1 : 10,3.

Ein anderer nach derselben Methode ausgeführter Versuch gab 0,122 Grm. kohlensauren Kalk, erhalten durch Glühen des oxalsauren Kalks, und 0,876 Grm. bei 100° getrockneten glycolsauren Kalk. Diesen Zahlen entspricht das Atomverhältnifs :

Oxalsäure zu Glycolsäure = 1 : 7,5.

Ein dritter Versuch gab nahe dasselbe Resultat wie der zweite.

Die Reaction zwischen Zink und Glyoxylsäure findet also nach Gleichung (2) statt, womit auch die absoluten Mengen der gebildeten Körper stimmen. In einem Versuch, in welchem 0,906 Grm. Glyoxylsäure in Arbeit genommen waren, erhielt man 0,876 Grm. glycolsauren Kalk = 0,700 Grm. Glycolsäure und 0,122 Grm. Ca_2O, CO_2 = 0,109 Grm. Oxalsäure. Angenommen, das nach Gleichung (2) gebildete glyoxylsaure Zinkoxyd hätte sich nicht zersetzt, dann sollte man keine Oxalsäure und nur 0,620 Grm. Glycolsäure gefunden haben; wäre aber das in (2) angeführte glyoxylsaure Zinkoxyd vollständig zersetzt worden, dann hätten 0,775 Grm. Glycolsäure und 0,183 Grm. Oxalsäure erhalten werden sollen.

Die gefundenen Zahlen liegen in der Mitte zwischen beiden Extremen. Setzt man voraus, dafs das in (2) angemerkte glyoxylsaure Zinkoxyd nur theilweise, z. B. zur Hälfte in der mehrfach erwähnten Weise umgewandelt worden ist, dann sollten 0,697 Grm. Glycolsäure und 0,091 Grm. Oxalsäure gebildet worden sein, Zahlen, die mit den wirklich gefundenen so nahe, als man bei einem derartigen Versuche nur erwarten kann, übereinstimmen. — Glyoxylsäure löst also Zink auf und bildet glyoxylsaures Zinkoxyd, der Wasserstoff der Säure wird aber nicht entwickelt, sondern verbindet sich mit anderer Glyoxylsäure zu Glycolsäure. Ein Theil des glyoxylsauren Zinkoxyds zersetzt sich in oxalsaures Zinkoxyd, ein anderer Theil bleibt unverändert.

Dafs in der eben erklärten Reaction kein Wasserstoff entwickelt wird, zeigte man durch folgenden Versuch.

0,906 Grm. Glyoxylsäure wurden mit so viel Wasser verdünnt, dafs die Flüssigkeit ein kleines mit Gasleitungsrohr versehenes Kölbchen füllte. Nachdem einige Zinkstücke eingelegt, wurde das Gasleitungsrohr aufgesetzt und das freie Ende desselben unter eine graduirte, mit Quecksilber gefüllte Glocke geführt. Vor dem Beginne und nach Beendigung des Versuchs überzeugte man sich, dafs der Apparat luftdicht schlofs. Das Kölbchen mit seinem Inhalt wurde nun 10 Stunden im Wasserbade zu 100° erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit entwich kein Gas mehr und die Reaction war beendet. Die entwickelte Gasmenge, welche zum gröfsten Theile aus Luft bestand, wurde bei 11° C. = 10 CC. gefunden. Angenommen, dafs jedes Atom der genommenen Glyoxylsäure ein Atom Wasserstoff entwickelt hätte, dann sollten von den 0,906 Grm. Säure 0,0122 Grm. oder 135 CC. Wasserstoff frei gemacht worden sein. Man erhielt aber noch nicht $^1/_{13}$ dieser Menge, eines fast ganz aus Luft bestehenden Gases.

Schon vor mehreren Jahren habe ich auf die folgenden Beziehungen aufmerksam gemacht *). Die durch Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol gebildeten Oxydationsproducte bestehen, nachdem die flüchtigeren Verbindungen auf dem Wasserbade verjagt worden sind, vorzüglich aus drei Säuren: Glyoxylsäure, Glycolsäure und Oxalsäure. Diese drei Säuren zeigen unter sich, hinsichtlich der Zusammensetzung, dieselben Differenzen wie der Benzylalkohol, das Bittermandelöl und die Benzoësäure.

C_7H_8O	$C_2H_4O_3$
Benzalkohol	Glycolsäure
C_7H_6O	$C_2H_2O_3$
Bittermandelöl	Glyoxylsäure
$C_7H_6O_2$	$C_2H_2O_4$
Benzoësäure	Oxalsäure.

Auch stimmen beide Reihen in anderen Eigenschaften überein. Kali verwandelt die Glyoxylsäure in Glycolsäure und Oxalsäure, das Bittermandelöl in Benzalkohol und Benzoësäure, Sauerstoff die Glyoxylsäure in Oxalsäure und das Bittermandelöl in Benzoësäure.

a) Zersetzung mit Kali:	b) Oxydation mit verdünnter Salpetersäure.
$2(C_7H_6O) + H_2O = C_7H_8O + C_7H_6O_2$	$C_7H_6O + O = C_7H_6O_2$
Bittermandelöl — Benzalkohol — Benzoësäure	Bittermandelöl — Benzoësäure
$2(C_2H_2O_3) + H_2O = C_2H_4O_3 + C_2H_2O_4$	$C_2H_2O_3 + O = C_2H_2O_4$
Glyoxylsäure — Glycolsäure — Oxalsäure	Glyoxylsäure — Oxalsäure.

Wie Friedel gezeigt hat, verbindet sich das Benzoylhydrür direct mit Wasserstoff zu Benzylalkohol, und wie die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche lehren, entsteht aus Wasserstoff und Glyoxylsäure Glycolsäure.

$C_7H_6O + H_2 = C_7H_8O$	$C_2H_2O_3 + H_2 = C_2H_4O_3$
Benzylalkohol	Glyoxylsäure — Glycolsäure.

*) Quarterly Journal of the Chemical Society of London XII, 234.

Man kann daher sagen, dafs die Glycolsäure der Alkohol der Oxalsäure und die Glyoxylsäure der Aldehyd von beiden ist. Und in der That besitzt die Glyoxylsäure andere Eigenschaften, die sich in der Regel nur in den sogenannten Aldehyden vereinigt finden. Von diesen sind die starke Verwandtschaft der glyoxylsauren Salze zu den schwefligsauren Salzen, in Folge welcher prächtig krystallisirende, sehr beständige Verbindungen gebildet werden, der Austausch von Sauerstoff der Säure gegen Schwefel des Schwefelwasserstoffs, und endlich die Verbindungen und Verwandlungen mit Ammoniak besonders hervorzuheben. Die schon in gelinder Wärme mit Ammoniak entstehenden Zersetzungsproducte sind braun gefärbt, saurer Natur, und konnten ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit wegen nicht genauer untersucht werden.

Die Glyoxylsäure läfst sich noch mit anderen Substanzen vergleichen; so z. B. stellt sie sich in vielen Beziehungen der schwefligen Säure an die Seite.

Die lehrreichen Versuche Kekulé's veranlafsten mich, auch das Verhalten von Brom zu Glyoxylsäure zu untersuchen. Die braune Farbe des Broms verschwindet in einer concentrirten Glyoxylsäurelösung nur höchst langsam, und man mufs in der Regel mehrere Tage warten, bis man eine weitere Menge Brom zusetzen darf. Nachdem keine Wirkung mehr stattzufinden schien, liefs man die Flüssigkeit an der Luft verdunsten. Als Resultat ergab sich eine reichliche Krystallisation von Oxalsäure und eine beträchtliche Menge von Bromwasserstoff.

Verlangt man eine rationelle Formel für die Glyoxylsäure, d. h. einen Ausdruck, der ihre Zusammensetzung durch solche Elemente darstellt, wie sie in gewissen Zersetzungen auftreten, dann empfiehlt sich folgende Zusammenstellung:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_2O \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

Diese erinnert an die zweiatomige Natur der Glyoxylsäure und ihre intermediäre Stellung zwischen der Glycolsäure und Oxalsäure. Zwei Atome Wasserstoff verwandeln das Radical C_2O in das der Glycolsäure und 1 Atom O in das der Oxalsäure. Vor einiger Zeit hat ein Chemiker die Bemerkung gemacht, dafs sich die Formel der Glyoxylsäure, nach der Bildung der Säure von der zweifach-gebromten Essigsäure, zu $C_2H_4O_4$ bestimme. Hierzu habe ich nur zu bemerken, dafs, wie Jedermann weifs, das in organischen Körpern enthaltene Brom zuweilen in Verbindung mit Wasserstoff abgesondert wird, und nicht immer gegen Wasserstoffsuperoxyd ausgewechselt wird. Das Verhalten des Bromäthylens ist wohl bekannt.

Beiträge zur Kenntnifs der Tolylreihe;

von *Eugen Sell* aus Bonn.

Darstellung des Tolylamins *). — Während meines Aufenthaltes in London, im Laufe des verflossenen Jahres, hatte Herr Prof. A. W. Hofmann von den Herrn Collin und Coblenz in Paris eine beträchtliche Menge von Anilinrückständen (*Queues d'aniline*, wie sie in den französischen Fabriken heifsen) erhalten. Aus diesen Rückständen, namentlich aus den höher siedenden Fractionen, hat derselbe verschiedene merkwürdige Körper dargestellt, von welchen er bereits Mittheilung gemacht hat **). In den niederen Fractionen liefs sich die Gegenwart von Tolylamin (Toluidin) vermuthen, da das käufliche Benzol, welches in manchen Fabriken angewandt wird, nichts weniger als rein ist. Einige Präliminarversuche bestätigten die Vermuthung und gaben zugleich die

*) C = 12, H = 1, N = 14, O = 16, S = 32.

**) Compt. rend. LV, 781.

Mittel, gröfsere Mengen dieses interessanten Körpers für eine erweiterte Untersuchung zu gewinnen.

Die Darstellung gelang ohne Schwierigkeit auf folgende Weise.

Eine grofse kupferne Retorte wird nach dem Verbinden mit einer langen Glasröhre, die den wegen der grofsen Hitze hier nicht anwendbaren Kühler vertritt, zur Hälfte mit den Wasser und Unreinigkeiten enthaltenden Rückständen angefüllt und anfangs nur gelinde erhitzt, da die ganze Masse leicht unter Aufschäumen übersteigt. Das zuerst übergehende Wasser wird getrennt und dann der Procefs fortgesetzt, bis das eingesenkte Thermometer 270° zeigt, wo man annehmen kann, dafs unter den gegebenen Umständen alles Toluidin im Destillat ist. Dieses, eine homogene braune klare Flüssigkeit, wird nun in einer Glasretorte mit langem Halse ohne Kühler abermals destillirt, die zwischen 180° und 230° herausgenommene, nun fast nichts als Anilin, Toluidin, vielleicht auch etwas Cumidin enthaltende Flüssigkeit von 10 zu 10° fractionirt, und die jetzt farblosen, das Licht stark brechenden Fractionen einzeln durch concentrirte heifse Oxalsäurelösung in das Oxalat verwandelt, welches sich beim Erkalten krystallinisch absetzt. Nach mehrmaliger Umkrystallisation aus heifsem Wasser erhält man das oxalsaure Tolylamin fast rein, da dieses schwerer löslich als die begleitenden Oxalate gefunden wurde. Erstarrt eine aus der warmen wässerigen Lösung durch Ammoniak abgeschiedene Probe der Base auf dem Uhrglase augenblicklich, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe, so ist sie zur Befreiung rein genug. Man befreit sie durch Kali- oder Natronlauge, welche, der oxalsauren heifsen Lösung zugesetzt, das Toluidin als braunes Oel auf der Oberfläche erscheinen läfst, das sich beim Erkalten in einen krystallinischen Kuchen verwandelt. Auf ein Filter gebracht, mit Wasser bis zur Entfernung alkalischer Reaction

gewaschen, zwischen Fliefspapier getrocknet und gepreſst unterwirft man das Toluidin einer abermaligen Destillation, wo es dann, zwischen 198 und 200° vollständig übergehend, in der Vorlage unter Bildung schneeweifser Krystalle fest wird, die sich erst bei längerer Berührung mit der Luft bräunen. Ein nicht unbeträchtlicher Theil der Base bleibt in der Mutterlauge gelöst, aus der sie nach einigen Tagen in buntschillernden Blättchen herauskrystallisirt.

Mit dem auf die eben beschriebene Weise erhaltenen Toluidin wurden die folgenden Versuche angestellt.

Sulfotolylaminsäure. — Zur Darstellung dieser Säure habe ich nach der Methode gearbeitet, welche Buckton und Hofmann *) zur Darstellung der Sulfanilsäure anwandten. 9 Grm. starker Nordhäuser Schwefelsäure werden in einer Porcellanschale allmälig tropfenweise zu 5 Grm. feinzertheiltem Toluidin zugesetzt. Das unter heftiger Einwirkung anfangs gebildete schwefelsaure Toluidin wird durch die später hinzukommenden Portionen der Säure zu einer braunen syrupartigen Masse aufgelöst, die man nun vorsichtig auf dem Sandbade einer mäfsigen Wärme aussetzt. Zu starke Hitze verursacht die augenblickliche Verkohlung und Zersetzung der Masse. Sobald die während der ganzen Operation bemerkbare, von Nebenzersetzung herrührende Entwickelung von schwefliger Säure sich beträchtlich steigert, entfernt man die Substanz vom Feuer und gieſst sie, mäfsig abgekühlt, in ein Becherglas mit kaltem Wasser, in welchem sie sich fast vollständig löst. Nachdem die Lösung einige Minuten lang mit Thierkohle gekocht worden ist (einmalige Behandlung reicht zur Entfärbung vollständig hin), filtrirt und concentrirt man das Filtrat, bis es eine röthlichgelbe Farbe annimmt. Beim Erkalten setzt sich die Säure alsdann in schönen

*) Diese Annalen C, 163.

hellgelben Krystallnadeln ab, deren Erscheinen durch Umrühren mit einem Glasstabe wesentlich gefördert wird. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt und durch Waschen der ausgeschiedenen Krystalle mit kaltem Wasser von den letzten Spuren anhängender Schwefelsäure befreit, lieferte die Säure bei der Analyse die folgenden Resultate :

1) 0,3635 Grm. der Substanz, bei 100° getrocknet und mit einer Mischung von chromsaurem Blei und Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,5925 Grm. Kohlensäure und 0,1700 Grm. Wasser.

2) 0,302 Grm. der Substanz, mit einer Mischung von kohlensaurem Natrium und Quecksilberoxyd verbrannt, lieferten 0,389 Grm. schwefelsaures Baryum.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_7H_9N,\ SO_3 = \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N,\ SO_3,$$

deren theoretische Werthe ich mit den Versuchszahlen in Vergleich setze :

	Theorie		Versuch	
			1.	2.
C_7	84	44,92	44,43	—
H_9	9	4,81	5,17	—
N	14	7,48	—	—
S	32	17,11	—	17,54
O_3	48	25,68	—	—
	187	100,00.		

Bei der Bildung der Säure scheidet sich demnach einfach 1 Aeq. Wasser aus.

$$\underbrace{C_7H_9N}_{\text{Tolylamin}} + H_2SO_4 = \underbrace{C_7H_9NSO_3}_{\text{Sulfotolylaminsäure.}} + H_2O$$

Die schwefelgelben Krystallnadeln sind ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser; mit Ammoniak und Kali verbinden sie sich mit Leichtigkeit. Das sulfotolyl-

aminsaure Silber wird aus dem neutralen Ammoniaksalze dargestellt, aus welchem es sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber beim Umrühren langsam in weifsen Krystallblättchen abscheidet. Es ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser. Die weifse Farbe geht am Lichte in ein schmutziges Grau über.

0,520 Grm. des aus heifsem Wasser umkrystallisirten Salzes gaben 0,192 Grm. metallisches Silber, entsprechend 36,92 pC.

Die Formel :

$$C_7H_8AgN, SO_3 = \left.\begin{matrix}(C_7H_7)\\ Ag\\ H\end{matrix}\right\}N, SO_3$$

verlangt 36,73 pC. Silber.

Die übrigen Salze der Sulfotolylaminsäure erhält man durch directe Einwirkung derselben auf die kohlensauren Salze. Sie sind meist in Wasser sehr löslich; das Baryumsalz krystallisirt bei langsamer Verdunstung in schönen gruppenweise angehäuften Blättchen.

In der zuerst erhaltenen Mutterlauge setzten sich nach einigen Tagen schöne Rhomboëder von mefsbarer Gröfse ab, die, in Ammoniak sehr löslich, den Character einer Säure an sich trugen. Leider erlaubte ihre geringe Menge keine genaue Untersuchung; möglich, dafs diese Rhomboëder die der Sulfanilsäure entsprechende Disulfotolylaminsäure darstellen.

Monotolylharnstoff. — Zu einer heifsen wässerigen Lösung von schwefelsaurem Tolylamin setzt man eine frisch bereitete Lösung von cyansaurem Kalium. Eine beim Zusammengiefsen der Flüssigkeiten erscheinende, jedoch bald wieder verschwindende milchige Trübung deutet eine stattgefundene Reaction an, als deren Resultat sich beim Erkalten der Lösung schöne weifse Krystallnadeln absetzen. Zweimal aus heifsem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet lieferten die Krystalle bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2435 Grm. derselben, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,572 Grm. Kohlensäure und 0,148 Grm. Wasser.

Die Formel :

$$C_8H_{10}N_2O = \left.\begin{matrix}(CO)''\\(C_7H_7)\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$$

verlangt folgende Werthe, die ich den Versuchszahlen gegenüber stelle :

	Theorie		Versuch
C_8	96	64,00	64,06
H_{10}	10	6,66	6,73
N_2	28	18,66	—
O	16	10,68	—
	150	100,00	

und es wird die Entstehung des Körpers in folgender Gleichung gegeben :

$$2\,(KCNO) + (C_7H_9N)_2,\ H_2SO_4 = (C_8H_{10}N_2O)_2 + K_2SO_4.$$

Die weifsen Krystallnadeln sind fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und in Aether. Die Lösungen haben einen süfslichen Geschmack. Der trockenen Destillation unterworfen schmelzen sie bei 158° und zersetzen sich, indem sich unter gleichzeitiger Entwickelung von Ammoniakgas im Hals der Retorte Krystalle von dem später zu beschreibenden Ditolylharnstoff absetzen, der als solcher durch sorgfältige Vergleichung aller Eigenschaften erkannt wurde, da die allzu geringe mir zu Gebote stehende Quantität eine Analyse nicht zuliefs.

Die bei der trockenen Destillation dieser Körper auftretenden Erscheinungen gehören offenbar zwei verschiedenen Phasen an. In der ersten spalten sich 2 Aeq. Monotolylharnstoff in 1 Aeq. Ditolylharnstoff und 1 Aeq. gewöhnlichen Harnstoff :

$$2\left[\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C_7H_7)\\H_3\end{matrix}\right\}N_2\right] = \left.\begin{matrix}(CO)''\\(C_7H_7)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}(CO)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2,$$

welcher letztere sich alsdann in bekannter Weise zu Cyansäure und Ammoniak umsetzt.

Wenn für die so eben beschriebene Substanz der Name Monotolylharnstoff vorgeschlagen wird, so bedarf dieser Vorschlag einer Rechtfertigung, insofern dieser Name bereits für einen anderen, mit ganz anderen Eigenschaften begabten und auf ganz andere Weise entstandenen von Noad *) beansprucht wird.

Bekanntlich ist von Prof. Hofmann schon im Jahre 1846 in dem sogenannten Monophenylharnstoff der erste zusammengesetzte Harnstoff entdeckt worden. Dieser Körper, auf verschiedene Weise, unter anderem auch durch Zersetzung von schwefelsaurem Anilin durch cyansaures Kalium, — also ganz wie der von mir in der Tolylreihe dargestellte Körper — erhalten, wurde von seinem Entdecker als Anilinharnstoff beschrieben. Er zeigte indessen eine auffallende Abweichung vom Verhalten des normalen Harnstoffes, insofern er mit Säuren keine Verbindungen mehr einging. Als daher einige Jahre später Chancel **) durch Einwirkung reducirender Agentien auf Nitrobenzamid einen mit dem von Prof. Hofmann aufgefundenen Harnstoff isomeren Körper entdeckte, welcher überdiefs bestimmt ausgesprochene basische Eigenschaften besafs, waren die meisten Chemiker und selbst Gerhardt ***) geneigt, die Chancel'sche Verbindung als den wahren Anilinharnstoff zu betrachten. Es war unter dem Einflusse einer ganz allgemein herrschenden Ansicht, dafs Noad seinen, von ihm in einer der Chancel'schen ganz homologen Reaction, durch Einwirkung reducirender Agentien

*) Phil. Trans. of the R. S., 1853, Vol. CXLIV, p. 43.

**) Compt. rend. d. trav. de Chimie, 1849, 177; diese Annalen LXXII, 274.

***) Gerhardt's org. Chemie, übersetzt von Wagner, I, 481.

auf das Nitrotolylamid, gefundenen Körper mit dem Namen „Tolylharnstoff" bezeichnete. Nun hat aber Prof. Hofmann ganz neuerdings *) auf dessen Mifsverständnifs aufmerksam gemacht und die Gründe angeführt, wefshalb der Name Anilinharnstoff oder Monophenylharnstoff der von ihm dargestellten Verbindung vindicirt werden mufs. Sämmtliche von ihm für die Phenylreihe angeführten Gründe sind natürlich auch für die Tolylreihe gültig, und es mufs, falls diese Gründe stichhaltig sind, woran kein Zweifel sein kann, der Name Monotolylharnstoff auf die von mir dargestellte Verbindung übertragen werden.

Ditolylsulfoharnstoff. — Eine concentrirte alkoholische Lösung von Tolylamin wird mit einem etwa gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff in einem Kolben, an dem senkrecht ein Condensator mit 6 bis 7′ langem innerem Rohr angepafst ist, gemischt und auf einem Wasserbade, dessen Temperatur man am Zweckmäfsigsten nicht über 80° steigen läfst, digerirt. Sobald die anfangs reichliche Schwefelwasserstoffentwickelung nachgelassen hat, destillirt man den Schwefelkohlenstoff ab und erhält beim Erkalten des zurückgebliebenen Alkohols eine weifslich-gelbe Krystallmasse, die man dann durch mehrmalige Umkrystallisation reinigt. Sie wurde, bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen.

1) 0,3895 Grm. mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt gaben 1,003 Grm. Kohlensäure und 0,2215 Grm. Wasser.

2) 0,5385 Grm. der Substanz, mit einer Mischung von kohlensaurem Natrium und Quecksilberoxyd verbrannt, lieferten 0,498 Grm. schwefelsaures Baryum.

Diese Zahlen führen auf die Formel :

$$C_{15}H_{16}N_2S = \left.\begin{matrix}(CS)'' \\ (C_7H_7)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

*) On Urea and so called Urea. Proc. of the R. S. X, 601.

	Theorie		Versuch	
			1.	2.
C_{15}	180	70,31	70,22	—
H_{16}	16	6,25	6,31	—
N_2	28	10,94	—	—
S	32	12,50	—	12,68
	256	100,00		

und die Entstehung der Verbindung ist in folgender Gleichung gegeben :

$$2\,(C_7H_9N) + CS_2 = C_{15}H_{16}N_2S + H_2S.$$

Der Ditolylsulfoharnstoff oder das Ditolylsulfocarbamid, denn mit diesem Namen mufs die neue Verbindung bezeichnet werden, ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol; in heifsem Alkohol löst er sich, obwohl nicht reichlich. Er krystallisirt in ziemlich grofsen, zugespitzten Säulen, die bei 164° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren. Auch dieser Körper ist, gleich der entsprechenden Phenylverbindung, durch einen auffallend bitteren Geschmack characterisirt. Seine Dämpfe haben einen scharfen Geruch, aus einiger Entfernung an den des Anisöls erinnernd.

Da der Bereitung gröfserer Quantitäten der so eben beschriebenen Substanz keine Schwierigkeiten im Wege stehen, so giebt sie ein einfaches Mittel für die Darstellung des

Ditolylharnstoffes. — Ditolylsulfoharnstoff wird in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd gekocht, welches man in kleinen Portionen so lange zusetzt, als noch eine Farbenveränderung, d. h. Verwandlung desselben in schwarzes Schwefelquecksilber, bemerkbar ist.

Die von dem Schwefelquecksilber heifs abfiltrirte Lösung setzt beim Erkalten weifse Krystallbüschel ab, welche durch Umkrystallisation aus heifsem Alkohol gereinigt werden.

0,3280 Grm. der Substanz, bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,9020 Grm. Kohlensäure und 0,2030 Grm. Wasser.

Diese Zahlen bestimmen die Formel :

$$C_{15}H_{16}N_2O = \left.\begin{matrix}(CO)'' \\ (C_7H_7)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2,$$

deren theoretische Werthe mit den Versuchszahlen zusammenfallen :

	Theorie		Versuch
C_{15}	180	75,00	75,00
H_{16}	16	6,66	6,87
N_2	28	11,68	—
O	16	6,66	—
	240	100,00.	

Der Ditolylharnstoff ist eine weifse krystallinische Masse, unlöslich in Wasser, etwas löslich in kaltem und leicht löslich in heifsem Alkohol.

Concentrirte Schwefelsäure löst ihn auf, indem sie ihn in Sulfotolylaminsäure umwandelt :

$$C_{15}H_{16}N_2O + 2H_2SO_4 = 2(C_7H_9N, SO_3) + CO_2 + H_2O.$$

Die Lösung, mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, liefert nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryums eine Flüssigkeit, aus der beim langsamen Verdampfen die gruppenförmigen Krystalle des sulfotolylaminsauren Baryums anschiefsen.

Eine andere Quelle der Bildung des Ditolylharnstoffs, der sich unzersetzt verflüchtigt, ist, wie bereits bemerkt, die trockene Destillation des Monotolylharnstoffs, wobei sich der Ditolylharnstoff neben den Zersetzungsproducten des gewöhnlichen Harnstoffs bildet.

Tolyläthylharnstoff. — Fein zertheiltes Toluidin wird in einem passenden Apparate der Einwirkung von cyansaurem Aethyl ausgesetzt, das man tropfenweise so lange zufliefsen läfst, als es vom Toluidin absorbirt wird. Unter höchst heftiger Reaction verbinden sich beide Körper zu einer gelblichen krystallinischen Masse, welche man zur weiteren Rei-

nigung am Besten mehrmals aus einer kochenden Mischung von Alkohol und Wasser umkrystallisirt, da sie in ersterem zu löslich, in letzterem dagegen unlöslich ist.

Die beim Erkalten anschiefsenden, im Zustande der Reinheit vollkommen weifsen Krystalle wurden bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen.

0,275 Grm. der Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,677 Grm. Kohlensäure und 0,197 Grm. Wasser.

Die Formel

$$C_{10}H_{14}N_2O = \left.\begin{matrix}(CO)'' \\ (C_2H_5) \\ (C_7H_7) \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$$

verlangt die folgenden Werthe :

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	67,41	67,27
H_{14}	14	7,86	7,92
N_2	28	15,73	—
O	16	9,00	—
	178	100,00.	

Der Tolyläthylharnstoff entsteht einfach durch das Zusammentreten der beiden Verbindungen :

$$C_7H_9N + C_2H_5 . CNO = C_{10}H_{14}N_2O$$

Er ist in seinen Eigenschaften durchaus dem von Wurtz dargestellten Phenyläthylharnstoff ähnlich.

Tolylsuccinylamid und Ditolylsuccinyldiamid. — Ungefähr gleiche Gewichtstheile pulverisirter Bernsteinsäure und Toluidin werden in einem Glaskolben auf dem Sandbade einige Zeit erhitzt. Das unter Schmelzung gebildete bernsteinsaure Toluidin zersetzt sich beim weiteren Erhitzen unter Entwickelung von Wasserdämpfen. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem krystallinischen Kuchen, der sich durch Behandlung mit siedendem Wasser in die beiden an der

Spitze des Paragraphen angeführten Substanzen zerlegen läfst. Die heifs filtrirte wässerige Lösung setzt beim Erkalten das Tolylsuccinylamid in farblosen Krystallen ab, die leicht durch Umkrystallisation aus heifsem Wasser gereinigt werden.

Bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,326 Grm. der Substanz 0,834 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen, wie der folgende Vergleich zeigt, zu der Formel :

$$C_{11}H_{11}NO_2 = \begin{matrix}(C_7H_7)\\(C_4H_4O_2)''\end{matrix}\Big|N.$$

	Theorie		Versuch
C_{11}	132	69,84	69,75
H_{11}	11	5,82	5,96
N	14	7,40	—
O_2	32	16,94	—
	189	100,00.	

Die Substanz entsteht durch Austreten von 2 Aeq. Wasser aus dem primären Toluidinsalze der Bernsteinsäure :

$$C_7H_9N,\ C_4H_6O_4 - 2\,H_2O = C_{11}H_{11}NO_2.$$

Das Tolylsuccinylamid ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Es verflüchtigt sich ohne Zersetzung.

Der bei der Behandlung der Schmelzproducte mit siedendem Wasser in glänzenden silbergrauen Blättchen zurückbleibende Körper läfst sich durch Umkrystallisation aus heifsem Alkohol zur Analyse reinigen. Bei 100° getrocknet lieferten :

0,243 Grm. der Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,643 Grm. Kohlensäure und 0,154 Grm. Wasser.

Die Versuchszahlen, entsprechend den theoretischen Procenten, nähern sich der Formel :

$$C_{18}H_{20}N_2O_2 = \left.\begin{matrix}(C_7H_7)_2\\(C_4H_4O_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

	Theorie		Versuch
C_{18}	216	72,93	72,02
H_{20}	20	6,75	7,03
N_2	28	9,45	—
O_2	32	10,87	—
	296	100,00,	

wonach sich die Entstehung dieses Körpers, des Ditolylsuccinyldiamids, durch das Austreten von 2 Aeq. Wasser aus dem secundären Toluidinsalze der Bernsteinsäure erklärt :

$$2\,(C_7H_9N),\ C_4H_6O_4 - 2\,H_2O = C_{18}H_{20}N_2O_2.$$

Cyantoluidin. — Zum Schlusse sei es mir gestattet, noch einige Worte über das Cyantoluidin zu sagen. Dasselbe ist von Prof. Hofmann *) dargestellt und beschrieben worden. Eine Analyse zur Bestätigung seiner Formel wurde wegen seiner augenscheinlichen Analogie mit dem Cyananilin nicht gemacht. Ich füge eine solche nachträglich hinzu, welche die vorausgesetzte Formel bestätigt.

0,2205 Grm. Cyantoluidin, bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,5815 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

Die Formel :

$$C_8H_9N_2 = \left.\begin{matrix}(CN)(C_7H_7)\\H_2\end{matrix}\right\}N$$

verlangt folgende Zahlen :

	Theorie		Versuch
C_8	96	72,18	71,92
H_9	9	6,76	6,97
N_2	28	21,06	—
	133	100,00.	

*) Diese Annalen LXXIII, 180.

Um das Verhalten des Cyantoluidins zu Säuren in der Wärme zu untersuchen, löste ich dasselbe in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, in der Hoffnung, Zersetzungsproducte zu erhalten, die denen homolog seien, welche Prof. Hofmann in seiner Untersuchung über das Cyananilin beschrieben hat *). Zu meinem Erstaunen löste sich nach vollendetem Eindampfen die ganze Krystallmasse schon in kaltem Wasser. Die nähere Untersuchung ergab denn auch, dafs sie ausschliefslich aus chlorwasserstoffsaurem Toluidin bestand, welches sich durch einen zufällig in der Lösung vorhandenen Ueberschufs der Säure zurückgebildet hatte. Derselbe Versuch, mit Cyananilin wiederholt, lieferte nichts als chlorwasserstoffsaures Anilin. Ich verwandte nun die geringe mir noch übrig gebliebene Quantität Cyantolylamin, den Versuch mit einer völlig neutralen chlorwasserstoffsauren Lösung zu wiederholen. Die neutrale Lösung lieferte denn auch in der That beim Eindampfen ein weifses Krystallgemenge, das sich durch aufeinander folgende Behandlung mit kaltem und siedendem Wasser in drei verschiedene Portionen zerlegen liefs, die jedoch leider nicht in hinreichender Menge für die Analyse erhalten wurden.

Mangel an Zeit und Material haben mich verhindert, die verschiedenen Phasen dieser Reaction quantitativ weiter zu verfolgen, allein die qualitativen Erscheinungen, welche ich beobachtet habe, berechtigen zu dem Schlusse, dafs sich bei der Zersetzung des Cyantolylamins, neben Chlorammonium und chlorwasserstoffsaurem Tolylamin, normales, monotolylirtes und ditolylirtes Oxamid

*) Diese Annalen LVI, 144.

Normales Oxamid $C_2H_4N_2O_2 = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Monotolyloxamid $C_9H_{10}N_2O_2 = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\(C_7H_7)H\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Ditolyloxamid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\(C_7H_7)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

bilden, dafs also die Zersetzung im Einklang mit den in der Anilinreihe beobachteten Thatsachen verläuft.

Vorstehende Untersuchung wurde in dem Laboratorium des Herrn Prof. Hofmann in London angestellt.

Ueber Säuren mit condensirten Radicalen;

von *Hugo Schiff.*

Die Verbindungen der Ditartrylsäure, welche wir in unseren Untersuchungen über die Umwandlungsproducte der Weinsäure durch höhere Temperatur (diese Annalen CXXV, 129) beschrieben haben, hatten wir den wasserfreien sauren Sulfaten und Chromaten, sowie der Chromschwefelsäure von Bolley (Gmelin, Ed. V, Bd. II, 559) verglichen, und bereits damals hatten wir bezüglich letzterer Verbindungen auf die Resultate einer Untersuchungsreihe hingewiesen, auf welche wir im Folgenden zurückkommen.

Seitdem vielfache Bemühungen uns gelehrt haben, gröfsere Reihen organischer Verbindungen von den Elementen aus darzustellen, betrachten wohl die meisten Chemiker die Grenzen zwischen organischer und unorganischer Chemie als durchbrochen, sie huldigen jener Unterscheidung lediglich nur aus Zweckmäfsigkeitsgründen. In der That, schon seit

Berzelius' Vorgang wenden wir die in der Mineralchemie erkannten Regelmäfsigkeiten auf die Chemie der organischen Verbindungen an, während uns andererseits die neuen Entdeckungen in der organischen Chemie wieder zur weiteren Ausbildung der Mineralchemie behülflich sind. Ueber einige Thatsachen der letzteren Art wollen wir im Nachstehenden berichten.

Durch die Einwirkung von Glycolnatrium auf Aethylenchlorhydrat oder von Chlorlactyläther auf Kaliumäthyllactat wurde im Laboratorium der *Ecole de médecine* Diäthylenalkohol und Dilactyläther erhalten :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\NaH\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O.Cl = NaCl + \left.\begin{matrix}2\,C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$$

$$\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\AeK\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_3H_4O\\Ae\end{matrix}\right\}O.Cl = KCl + \left.\begin{matrix}2\,C_3H_4O\\Ae_2\end{matrix}\right\}O_3.$$

Die gleiche Art der Umsetzung haben wir mit Erfolg auf die Schwefelsäure und die Chromsäure angewandt. Als Ausgangspunkt dienten uns das schwefelsaure Chlorkalium von H. Rose, die entsprechende Chromsäureverbindung von Pelouze und das Chlorhydrosulfat, welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf concentrirte Schwefelsäure erhalten wird; diese Verbindungen liefsen wir auf die sauren und neutralen Sulfate und Chromate des Kaliums reagiren.

Zunächst haben wir Kaliumchlorosulfat mit Kaliumbisulfat zusammengeschmolzen; hierbei entwich Salzsäure und den Rückstand fanden wir aus s. g. wasserfreiem Bisulfat bestehend :

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\KH\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}SO_2\\K\end{matrix}\right\}O.Cl = HCl + \left.\begin{matrix}2\,SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_3.$$

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man auf (neutrales) Kaliumsulfat Chlorhydrosulfat einwirken läfst :

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O.Cl = HCl + \left.\begin{matrix}2\,SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_3.$$

Man bemerkt, dafs diese Umsetzungsgleichungen den oben vom Glycol und der Milchsäure angeführten ganz analog sind.

Rothes Kaliumchromat entsteht sogleich, wenn man das neutrale Chromat der Einwirkung des Chlorochromats aussetzt:

$$\begin{matrix}CrO_2\\K_2\end{matrix}\Big\}O_2 + \begin{matrix}CrO_2\\K\end{matrix}\Big\}O.Cl = KCl + \begin{matrix}2\,CrO_2\\K_2\end{matrix}\Big\}O_3.$$

Die Umsetzung erfolgt hier sogar mit Leichtigkeit beim Vermischen der wässerigen Lösungen. Das Chlorochromat wird durch Wasser theilweise zersetzt und wir mufsten daher sehr verdünnte Salzsäure zu dessen Lösung anwenden; hier könnte uns also der Einwurf gemacht werden, dafs die Bildung des Bichromats lediglich auf Rechnung der Säure zu setzen sei. Der folgende Controlversuch wird uns gegen einen solchen Einwurf sicher stellen. Von zwei gleichen Volumen ziemlich concentrirter Lösung von gelbem Kaliumchromat wurde, unter sonst ganz gleichen äufseren Verhältnissen, das eine mit einem halben Volum sehr verdünnter Salzsäure versetzt, während bei dem anderen die gleiche Menge derselben Salzsäure — aber mit Kaliumchlorochromat nahezu gesättigt — zugefügt wurde. Die verdünnte Salzsäure im ersten Gefäfse bewirkte sogleich intensivere Färbung durch Bildung von rothem Chromat; die Menge desselben war aber so gering, dafs sämmtliches Salz in Lösung verblieb. Im zweiten Gefäfs schied sich alsbald eine reichliche Menge von Bichromat aus, und es ist einleuchtend, dafs dieses nur aus der wie oben formulirten Umsetzung der beiden Verbindungen hergeleitet werden kann. In unserem Versuche ist wohl die *Menge* des sich ausscheidenden Salzes, nicht aber die Ausscheidung desselben überhaupt, von der geringen Menge vorhandener Salzsäure abhängig.

Die Nordhäuser Schwefelsäure kann durch directe Vereinigung von Schwefelsäurehydrat mit wasserfreier Säure erhalten werden. Durch directe Vereinigung von Schwefelsäurehydrat mit Chromsäure erhielt Bolley seine Chromschwefelsäure,

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}CrO_2\\SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$$

Nordhäuser Schwefelsäure — Chromschwefelsäure,

eine Säure, welche der Nordhäuser Schwefelsäure um so mehr vergleichbar ist, als ja Chromsäure und Schwefelsäure in ihren Verbindungen isomorph sind.

Analog der Bildungsweise des Lactosuccinäthers aus Chlorlactyläther und Kaliumäthylsuccinat :

$$\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\Ae\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\AeK\end{matrix}\right\}O_2 = KCl + \left.\begin{matrix}C_3H_4O\\C_4H_4O_2\\Ae_2\end{matrix}\right\}O_3$$

haben wir chromschwefelsaures Kali durch Einwirkung von Kaliumchlorochromat auf neutrales und saures Kaliumsulfat zu erzeugen gesucht. — Das sonst nicht so leicht schmelzbare neutrale Sulfat schmilzt in der That sehr leicht mit dem Chlorochromat zusammen, und bei Anwendung eines geringen Ueberschusses an Sulfat zieht verdünnte Salzsäure aus der gepulverten Schmelze kein Chlorochromat mehr aus. Die stattfindende Umsetzung wird durch die Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}CrO_2\\K\end{matrix}\right\}O.Cl = KCl + \left.\begin{matrix}CrO_2\\SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_3$$

ausgedrückt. Bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur treten nur geringe Mengen gasförmiger Nebenproducte auf.

Kaliumchromosulfat bildet sich auch unter Entwickelung von Salzsäure, wenn statt des neutralen das saure Kaliumsulfat angewandt wird :

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\K.H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}CrO_2\\K\end{matrix}\right\}O.Cl = HCl + \left.\begin{matrix}CrO_2.SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_3,$$

aber die Reaction verläuft hier nicht so rein; es entweicht zugleich Chlor und etwas Chromylchlorid.

Kaliumchromosulfat kann auch in der gleichförmigen Schmelze angenommen werden, welche aus gleichen Aequivalenten wasserfreien Bisulfats und Bichromats erhalten wird, wie denn überhaupt die Analogie der Dichromsäure und

Disulfurylsäure mit dem Diäthylenalkohol, der Dilactylsäure und Ditartrylsäure auch insofern hervortritt, als sämmtliche Verbindungen durch directe Addition erhalten werden können.

Das Kaliumchromosulfat hat fast dieselbe Farbe wie das rothe Kaliumchromat und auch in Wasser löst es sich mit der gleichen Farbe. Hierbei tritt indessen eine Zersetzung ein, in deren Folge Kaliumsulfat, freie Schwefelsäure und rothes Chromat entsteht :

$$2\,{}^{CrO_2.SO_2}_{K_2}\Big|O_3 + H_2O = {}^{2\,CrO_2}_{K_2}\Big|O_3 + SK_2O_4 + SH_2O_4.$$

Kaliumchromosulfat kann endlich noch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf im Ueberschufs angewandte concentrirte Lösung von rothem Kaliumchromat dargestellt werden, und es bildet sich zuweilen als Nebenproduct bei der Darstellung der Chromsäure nach der bekannten Methode von Fritzsche. Versucht man, das Salz zur Entfernung der anhängenden Chromsäure aus Wasser umzukrystallisiren, so erfolgt die oben angedeutete Zersetzung und man erhält ein Gemenge von Kaliumsulfat und rothem Chromat. Ein solches Gemenge hat Reinsch (Journ. f. pract. Chemie XXVIII, 371) als ein eigenthümliches Doppelsalz beschrieben, obwohl ihn ein Ausfall von nahezu 7 pC. Kaliumchromat bei seiner Analyse schon etwas mifstrauisch hätte machen dürfen. Aus Reinsch's Analyse berechnen sich nämlich die folgenden Zahlen :

		berechnet	Reinsch
SKO_4	87	36,9	35,2
$CrKO_7$	149	63,1	56,5
	236	100,0.	

Das Salz war aus warmem Wasser umkrystallisirt worden, ein Umstand, welcher hier nicht ganz ohne Wichtigkeit ist. Gegen die von uns vertretene Ansicht, dafs hier ein Gemenge und keine chemische Verbindung vorliege, liefse

sich nämlich aus den Löslichkeitsverhältnissen eine Einwendung herleiten. Da nämlich Kaliumsulfat und Kaliumdichromat in Wasser nahezu die gleiche Löslichkeit zeigen, so wäre, sofern ein Gemenge vorläge, zu erwarten, dafs die beim Umkrystallisiren ausgeschiedene Salzmasse die beiden Verbindungen auch zu nahezu *gleichen Gewichtsmengen* enthielte. Da dieses Letztere nun bei weitem nicht der Fall ist und sich das Verhältnifs vielmehr demjenigen *gleicher Aequivalente* sehr nähert, so könnte man hieraus vielleicht zu schliefsen sich berechtigt glauben, dafs das von Reinsch analysirte Salz kein Gemenge gewesen sein könne, und da uns nur die Wahl zwischen Gemenge oder chemischer Verbindung bleibt, so würde dieser Schlufs per exclusionem die Folgerung involviren, dafs eine chemische Verbindung vorgelegen habe. Ein Ausfall von 7 pC. bei einer so einfachen Analyse und unter Verhältnissen, welche viel eher einen Ueberschufs an Chromsäure erwarten liefsen, spricht jedoch durchaus nicht zu Gunsten jener Annahme, und wir haben daher zu suchen, ob nicht Umstände sich vorfinden, welche erklären, warum beide Salze sich hier nicht zu gleichen Gewichtsmengen ausscheiden konnten. Unsere Ansicht stützt sich in der That auf einige Versuche, welche geeignet erscheinen, dieses Verhältnifs aufzuklären.

Eine bei mittlerer Temperatur gesättigte Lösung von Kaliumsulfat theilten wir in zwei Hälften, versetzten die eine mit wenigen Tropfen Schwefelsäure, die andere mit eben so vielen Tropfen Wasser und schüttelten beide mit Kaliumsulfat. Nur die angesäuerte Hälfte nahm noch Salz in merklicher Menge auf. Wir schliefsen hieraus, dafs das Kaliumsulfat in schwefelsäurehaltigem Wasser löslicher ist als in reinem, wobei wir darauf verzichten, auf die Frage, ob das Salz etwa als Bisulfat in der Lösung enthalten ist oder nicht, näher einzugehen.

Bei einem anderen Versuch schüttelten wir von derselben bei mittlerer Temperatur gesättigten Lösung von Kaliumdichromat die eine Hälfte mit Glassplittern, die andere Hälfte, unter sonst ganz gleichen äufseren Verhältnissen, mit ganzen Krystallen von Kaliumsulfat. Es erfolgte nur in der letzteren Hälfte nach kurzer Zeit Ausscheidung von Dichromat, welche sich in dem Mafse vermehrte, als mehr Kaliumsulfat sich auflöste.

Verglichen mit der Löslichkeit in reinem Wasser ist also das Kaliumsulfat *löslicher* in Wasser, welches Schwefelsäure, das Kaliumdichromat hingegen *weniger löslich* in Wasser, welches Kaliumsulfat enthält. In der zersetzten Lösung des Kaliumchromosulfats findet sich aber Kaliumsulfat, Dichromat und freie Schwefelsäure; bei dem Umkrystallisiren aus warmem Wasser wird also durch die Gegenwart der Schwefelsäure mehr Kaliumsulfat in Lösung bleiben, während die Gegenwart dieses letzteren Salzes eine vermehrte Ausscheidung von Dichromat bewirkt, und diefs gerade um so mehr, als ja durch die Schwefelsäure das Kaliumsulfat eine gröfsere Löslichkeit erlangt. Es wird also durchaus nicht mehr auffallend erscheinen, dafs, trotzdem ein Gemenge vorliegt und die Bestandtheile desselben die gleiche Löslichkeit in reinem Wasser besitzen, die einzelnen Salze sich hierin doch *nicht* zu gleichen Gewichtsmengen vorfinden. Wir wissen, dafs gröfsere Mengen von Kaliumsulfat durch wenig Chromat sehr intensiv gefärbt werden können; auch das Gemenge von Reinsch ist sehr gleichförmig gefärbt, und wenn wir noch in Anschlag bringen, dafs eine Trennung der beiden Salze durch fractionirte Lösung nicht wohl gelingt, so wird man eingestehen, dafs man in Ansehung sämmtlicher bisher erwähnter Verhältnisse sehr leicht darauf verfallen konnte, das Gemenge für ein selbstständiges Doppelsalz zu halten.

Im Allgemeinen scheinen die anorganischen Säuren viel leichter auf condensirtere Typen zurückführbare Verbindungen bilden zu können, als die organischen. Hiermit hängt es zusammen, dafs Salze von derartigen anorganischen Säuren auch dadurch erhältlich sind, dafs man den gewöhnlichen neutralen Salzen einen Theil der Basis entzieht, eine Methode, welche in der organischen Chemie bis jetzt noch nicht zu Resultaten geführt hat. Beispiele haben wir etwa bei der Borsäure, der Wolframsäure, Molybdänsäure, Kieselsäure, Antimonsäure und endlich auch bei der Chromsäure. Von letzterer haben wir eine derartige Bildungsweise des entsprechenden Dichromats mittelst Weinstein bereits früher (diese Annalen CXX, 210) mitgetheilt, ein Fall, welcher besonders defshalb interessant ist, weil sich hier das s. g. saure Chromat ganz wie ein neutrales Salz verhält; dafs die von Kekulé, Wurtz und mir für die s. g. wasserfreien sauren Salze (die anhydrosels von Laurent) aufgestellten Formeln, wie z. B.

Kekulé	Wurtz	Schiff	
$\left.\begin{matrix}K\\CrO_2\\CrO_2\\K\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}2\,CrO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}CrKO_3\\CrKO_3\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CrKO_3\\Cl\end{matrix}\right\}$

nur den Zweck haben, diese Verbindungen als neutrale zu characterisiren, wurde ebenfalls schon früher hervorgehoben.

Auch die Derivate der Zinnsäure und Antimonsäure, welche wir früher in diesen Annalen (CXIX, 331 und CXX, 47) beschrieben haben, lassen sich auf die Polystannate:

$$\left.\begin{matrix}Sn''O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}5\,SnO\\H_2\end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix}6\,SnO\\H_2\end{matrix}\right\}O_7 \qquad \left.\begin{matrix}20\,SnO\\H_2\end{matrix}\right\}O_{21}$$

und auf die Polyantimoniate:

$$\left.\begin{matrix}2\,SbO\\H_4\end{matrix}\right\}O_5 \qquad \left.\begin{matrix}4\,SbO\\H_4\end{matrix}\right\}O_8 \qquad \left.\begin{matrix}6\,SbO\\H_4\end{matrix}\right\}O_{11} \qquad \left.\begin{matrix}8\,SbO\\H_4\end{matrix}\right\}O_{14}$$

beziehen. Aehnliche Verhältnisse sind von Laurent bei der Borsäure und der Wolframsäure nachgewiesen worden;

auch die Formulirung der Kieselsäureverbindungen hatte er auf ähnliche Principien zurückzuführen gesucht, und wir zweifeln nicht, dafs eine consequente Durchführung derselben die meist so complicirten mineralogischen Formeln der Silicate wesentlich einfacher und übersichtlicher gestalten würde.

Bern, Ende December 1862.

Ueber die Gewinnung des Thalliums aus dem Bleikammerschlamme der Schwefelsäurefabrik in Oker bei Goslar, und über einige Verbindungen dieses Metalles;

von Prof. *Rud. Böttger.*

(Aus dem nächstens im Druck erscheinenden Jahresberichte des physikal. Vereins in Frankfurt a. M.)

Da über die Gewinnung des Thalliums aus dem *Bleikammerschlamme der Schwefelsäurefabriken* meines Wissens zur Zeit noch keine speciellen Angaben in der chemischen Literatur vorliegen, und wir bisher lediglich nur auf das von Crookes jüngst mitgetheilte Verfahren der Darstellungsweise dieses neuen Elementarstoffes aus *Schwefel* und *Schwefelkiesen* angewiesen sind *), so dürfte die Mittheilung meiner seit mehreren Monaten gesammelten hierauf bezüglichen Erfahrungen, insbesondere über die Gewinnungsweise des Thalliums aus dem Bleikammerschlamme der *Schwefelsäurefabrik* in *Oker*, Manchem, der sich mit ferneren Untersuchungen dieses interessanten Metalls befassen möchte, nicht unwillkommen sein, zumal sich die Direction der genannten Schwe-

*) Man vgl. diese Annalen CXXIV, 205.

felsäurefabrik, auf meine Anregung, in neuester Zeit bereit erklärt, den in ihrer Fabrik sich ablagernden Bleikammerschlamm Jedermann zugänglich zu machen *).

Bis jetzt habe ich nur in dem Kammerschlamme *zweier* Schwefelsäurefabriken in Deutschland, und zwar lediglich nur solcher, welche zur Erzeugung ihrer schwefligen Säure sich, statt des Schwefels, der *Schwefelkiese* bedienen, das Thallium spectralanalytisch nachweisen können. Ueberhaupt kann man wohl, meinen Beobachtungen zufolge, wo *solche Kiese* zur Verwendung kommen, welche spectralanalytisch sich einigermafsen als thalliumhaltig zu erkennen geben, sicher auf das Vorkommen von Thallium im Schlamme der Bleikammern rechnen, und dürfte dieses Metall wahrscheinlich in verhältnifsmäfsig etwas gröfserer Quantität noch als bisher darin aufgefunden werden, wenn man, nach dem Vorschlage des Herrn Fr. Kuhlmann in Lille**), die Vorsorge träfe, eine oder ein Paar geräumige *Vorkammern* anzulegen, welche die Reihe der nachfolgenden gewöhnlichen Bleikammern eröffneten. In diesen Vorkammern würden sich dann vorzugsweise alle in jenen Kiesen enthaltenen flüchtigen Stoffe, wie arsenige Säure, Selen, Thallium u. s. w., ohne in die eigentlichen Bleikammern mit fortgerissen zu werden, condensiren, und dadurch zugleich noch *der* wesentliche Vortheil erzielt werden, dafs man eine reinere Kammersäure erhielt.

Unter den bisher von mir untersuchten Bleikammer-Schlammsorten hat sich, aufser dem ungewöhnlich thalliumreichen Schlamme aus der Fabrik des Herrn Kuhlmann in Lille, nur der aus einer Schwefelsäurefabrik in *Aachen*, und

*) Der Verkauf dieses Kammerschlammes ist, laut Journ. f. pract. Chemie LXXXVIII, 192, der Handlung C. Lattmann u. Comp. zu Goslar seit kurzem übertragen worden.

**) Siehe Compt. rend. 1863, Nr. 4.

wie erwähnt, der aus der Fabrik in *Oker* bei Goslar stammende (letzterer selenhaltige) Bleikammerschlamm geeignet, auf Thallium verarbeitet zu werden, während in dem aus einer Fabrik in Griesheim bei Darmstadt, defsgleichen in dem von Altsattel, von Davidsthal und von Aussig in Böhmen, ferner in dem von Zwickau, von Nürnberg, von Hettstädt u. s. w. stammenden Schlamme keine Spur des genannten Metalles von mir hat entdeckt werden können. Bisher schien es, als sei der neue Elementarstoff ein steter Begleiter des *Selens*; indefs habe ich weder in dem so aufserordentlich *selenreichen Schlamme* der Zwickauer Fabrik *Thallium*, noch in dem *thalliumhaltigen* Aachener Kammerschlamme eine Spur *Selen* ausfindig machen können.

In der Schwefelsäurefabrik in Oker verarbeitet man lediglich Schwefelkiese aus dem benachbarten Rammelsberge, in welchen sich mittelst des Spectroscops direct eine schwache Thalliumreaction zu erkennen giebt. In der Aachener Fabrik hat man seit kurzem angefangen, einen Pyrit von Theux, unweit Spaa in Belgien, auf schweflige Säure zu verarbeiten, der die characteristische smaragdgrüne Linie des Thalliums mit grofser Klarheit und Schärfe, besonders unter Zuhülfenahme einer Wasserstoffgasflamme statt der gewöhnlichen Leuchtgasflamme, im Spectralapparate minutenlang hervortreten läfst. Da mir bald von solch' thalliumreichem Kiese stammender Schlamm eine gröfsere Quantität zu verarbeiten Gelegenheit gegeben werden wird, so hoffe ich auch hierüber meine Erfahrungen später mittheilen zu können, indem eine jede Bleikammer-Schlammsorte, je nach der chemischen Constitution der Kiese, aus der sie entstanden, bezüglich der Gewinnung von Thallium anders behandelt sein will. So wird z. B. die von mir weiter unten näher erörterte, seither bei der Inangriffnahme des Schlammes aus Oker befolgte Gewinnungsmethode des Thalliums bei Verarbeitung von aus

anderen Bezugsquellen stammenden Bleikammerablagerungen wahrscheinlich in manchen Punkten abgeändert werden müssen. In dem Schlamme von Oker finde ich z. B. eine ziemliche Quantität von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und von Selen, während ich bisher in dem aus Aachen erhaltenen Bleikammerschlamme keinen dieser beiden Stoffe habe entdecken können. Das in der Zwickauer Schwefelsäurefabrik zur Verwendung kommende Rohmaterial besteht aus einer Art schwarzer Blende, die völlig thalliumfrei, aber aufserordentlich selenhaltig ist. Dafs ferner der bei Verbrennung von Kiesen überhaupt entstehende Kammerschlamm sich mehr oder weniger stark *arsenikhaltig* erweist, insbesondere wenn er einer der vorhin erwähnten Vorkammern entnommen worden war, ist leicht erklärlich, da wohl schwerlich ein Schwefelkies gefunden werden dürfte, in welchem sich nicht wenigstens Spuren von Arsenik nachweisen liefsen. Ja selbst in mancher aus Kiesen bereiteten *Schwefelsäure* des Handels habe ich, trotz ihrer Gewinnung bei einem Kammersystem *mit geräumiger Vorkammer*, theils *Arsenik*, theils *Thallium* direct nachweisen können. Bisher war man fast allgemein der Ansicht, die Trübung, respective der weifse Niederschlag, welcher entsteht, wenn man mancher Schwefelsäure des Handels etwas reine Salzsäure zusetzt, rühre lediglich von einem Gehalte von *Blei* her; in vielen Fällen mag diefs allerdings wohl der Fall sein, aber in manchen Fällen wird man bei genauer Prüfung, besonders wenn man sich angelegen sein liefs, eine etwas gröfsere Quantität solcher Säure mit Salzsäure zu behandeln, finden, dafs der dabei resultirende weifse Niederschlag nicht aus Chlorblei, sondern vorwaltend aus *Chlorthallium* besteht. In dem Schlamme, welcher sich bei Verarbeitung von *Rohschwefel*, defsgleichen von *Kupferschiefer* oder von *Blende* in den Bleikammern erzeugt hatte, habe ich niemals Thallium entdecken können.

Als nie trügender Wegweiser zur steten Verfolgung und Erkennung kaum wägbarer Spuren des mehrgenannten interessanten Elementarstoffes, sei es in einem Schwefelkiese oder in einem Bleikammerschlamme, hat sich mir ohne Ausnahme seine bei der optischen Prüfung in so characteristischer Weise auftretende smaragdgrüne Spectrallinie erwiesen, die, meinen Beobachtungen zufolge, mitten zwischen der Fraunhofer'schen Linie E und b, oder, wenn ich die gelbe Hauptlinie von Natrium genau auf den 100. Theilstrich meiner Salleron'schen photographischen Mikrometerscala einstelle, zwischen den 115. und 116. Theilstrich zu liegen kommt, und sowohl mit einer der Baryumlinien, wie mit einer der grünen Bleilinien coïncidirt, sich aber hinsichtlich ihrer Farbenintensität, Schärfe und Helligkeit wesentlich von diesen beiden letzteren unterscheidet, und auch nicht leicht mit der früher von mir entdeckten grünen *Fluorlinie*, die einen Grad weiter nach dem violetten Ende des Spectrums hin, nämlich auf den *117. Theilstrich* fällt, verwechselt werden kann. Als ein eben so feines Reagens wie das *optische* auf thalliumhaltige *feste* Verbindungen, habe ich eine Auflösung von *Jodkalium* für kaum wägbare Spuren einer Thalliumverbindung auf sogenanntem *nassem* Wege erkannt. Salzsolutionen, die so wenig von einer Thalliumverbindung enthielten dafs ein Paar Tropfen davon auf einem Platindrahtöhr in die nicht leuchtende Gasflamme langsam eingeführt, mit dem Spectroscope keine deutlich erkennbare Reaction hervorbrachten, geben sich noch ganz deutlich bei Zusatz eines einzigen Tropfens mäfsig concentrirter Jodkaliumlösung durch Gelbfärbung, respective Fällung eines hellgelben Niederschlags als thalliumhaltig zu erkennen.

Bezüglich mancher seiner *chemischen* Eigenschaften nähert sich das Thallium trotz seines grofsen Gewichts (11,8) doch auffallend den Alkalien. Dafs es eine aufserordentlich

grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff habe, erkennt man schon an seinem Verhalten zu gewöhnlichem destillirtem Wasser. Bewahrt man es nämlich, etwa in Gestalt dünner bandartiger Streifen, oder noch besser in ganz fein zertheiltem Zustande, so wie man es bei der Reduction einer concentrirten Lösung seines schwefelsauren Salzes mittelst Zink hervorgehen sieht, einige Zeit lang unter einer dünnen Schicht *gewöhnlichen lufthaltigen destillirten* (nicht Brunnen-) Wassers auf, so zeigt letzteres *eine auffallend starke alkalische Reaction*, in Folge der Bildung von leicht löslichem Thalliumoxyd. Diese Eigenschaft theilt es sonach mit dem in mancher anderen Beziehung ihm wiederum verwandten *Blei*e, von dem bekannt ist, dafs es im reinen, blankgescheuerten Zustande (etwa in Form einer dünnen Folie) circa $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde in destillirtes Wasser einige Zoll tief eingehängt schon innerhalb dieser kurzen Zeit eine auffallend grofse Menge unlöslichen Bleioxydhydrats an seiner dem Wasser ausgesetzten, respective zugewandten Oberfläche absondert, während es in einem *gewöhnlichen, Kalkerdesalze haltigen Quellwasser* (d. h. in jeder Art gewöhnlichen Trinkwassers) keine Spur einer solchen Oxydabsonderung, wie lange die Metallfolie auch in solchem Wasser verweilen mag, erkennen läfst *). Bringt man absichtlich eine Portion solchen fein zertheilten Thalliummetalls auf ein Papierfilter, auf welchem man es des Tags über unter dem Zutritte der Luft mit etwa der doppelten Gewichtsmenge destillirten Wassers der Art benetzt und überschüttet, dafs man die durch das Filter ablaufende Flüssigkeit immer wieder und zwar so lange auf das Filter zurückgiefst, bis

*) Man vgl. die schon vor circa 35 Jahren in Schweigger's Journ. f. Chem. und Phys. LIV, 324 von Dr. Wetzlar hierüber mitgetheilten und von mir vollkommen bestätigt gefundenen Beobachtungen.

endlich jede Spur des Metalls auf dem Filter verschwunden, dann hat man eine concentrirte Lösung des reinsten, stark alkalisch reagirenden, kohlensauren Thalliumoxyds erlangt, welche meist schon ohne fernerweite Einengung durch Abdampfen in langen schneeweifsen, aufserordentlich zerbrechlichen Krystallnadeln anschiefst. In einer verhältnifsmäfsig kurzen Zeit kann man sich auf diese Weise besser und einfacher als auf irgend eine andere Art ein aufserordentlich reines Präparat, aus welchem sich nachher alle übrigen Thalliumoxydsalze leicht darstellen lassen, bereiten *). Die Angabe Crookes' (diese Annalen CXXIV, 211), dafs sich bei Zusatz eines kohlensauren Alkali's zu der sauren Lösung des Chlorthalliums *kohlensaures* Thallium abscheide, beruht jedenfalls auf einem Irrthum, denn der auf diese Weise entstehende Niederschlag ist kein kohlensaures Thalliumoxyd, sondern eine andere complicirtere Verbindung. Völlig reine Thalliumoxydsalze, insbesondere das schwefelsaure und salpetersaure Thalliumoxyd, werden, meinen Beobachtungen zufolge, weder von caustischen, noch von kohlensauren Alkalien gefällt. — Das in Wasser unlösliche, von Lamy näher beschriebene *braune* Thalliumoxyd **), welches man bei Fällung des Thalliumsesquichlorürs mittelst Aetznatrons entstehen sieht, scheint dasselbe zu sein, welches ich bei der electrolytischen Zerlegung des schwefelsauren Thalliumoxyds an der *positiven*, aus einem Platinblech bestehenden Electrode habe sich abscheiden sehen. Zersetzt man nämlich eine wässerige Lösung des genannten Salzes durch drei oder vier Bunsen'sche Elemente, so bemerkt man, während an der Kathode metallisches Thal-

*) Man vergleiche bezüglich der Darstellung des kohlens. Thalliumoxyds die von F. Kuhlmann Sohn jüngst veröffentlichte Methode in Compt. rend. LV, 607 (diese Annalen CXXVI, 75; *d. R.*).

**) Compt. rend. LV, 886 (diese Annalen CXXVI, 81; *d. R.*).

lium sich ablagert, sehr bald, dafs sich die aus Platin bestehende Anode (ähnlich wie bei der electrolytischen Zerlegung von Blei- und Mangansalzen) mit einem braunen, festhaftenden Ueberzuge bekleidet, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Lamy'schen braunen Oxyde identisch ist. — Unter den seither vorgeschlagenen Methoden, das Thallium aus seinen Verbindungen im metallischen Zustande abzuscheiden, habe ich keine practischer befunden, als die, eine Lösung von nicht zuvor angesäuertem schwefelsaurem Thalliumoxyd durch Hineinlegen von ganz reinen Zinkstäbchen zu reduciren. Die Ausscheidung des Metalls, nicht selten in schönen hellglänzenden büschelförmig vereinigten Krystallnadeln, beginnt fast augenblicklich, und ist, was leicht durch eine spectroscopische Prüfung der über dem ausgeschiedenen Metalle befindlichen Salzsolution erkannt werden kann, gewöhnlich in ganz kurzer Zeit schon beendet.

Was nun schliefslich die Verarbeitung des mehrerwähnten Bleikammerschlammes aus der Schwefelsäurefabrik in Oker auf Thallium anlangt, so habe ich die nachfolgende Methode unter einer grofsen Anzahl anderer von mir versuchten als die am Bequemsten zum Ziele führende erkannt. Man überschütte in einer geräumigen Porcellanschale den breiartigen, röthlich gefärbten Schlamm mit der vier- bis sechsfachen Gewichtsmenge destillirten Wassers, erhitze das Ganze zum Sieden, füge nach und nach unter beständigem Umrühren mittelst eines Glasstabes so viel gepulvertes kohlensaures Natron dazu, bis die Kohlensäureentwickelung gänzlich aufgehört und die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Man fahre hierauf mit dem Kochen unter fortwährendem Umrühren des Ganzen *so lange* fort, bis die ursprünglich röthliche Farbe des Schlammes in eine mehr oder weniger intensiv *schwarze* (hauptsächlich von einem Quecksilberoxydulsalzgehalte im Schlamme herrührend) übergegangen ist. Jetzt bringe man

den Schaleninhalt auf ein doppeltes Papierfilter, sammele das Filtrat, süfse die auf dem Filter befindliche schwarze Masse einige Mal mit Wasser, welches man mit dem Filtrate nachgehends beifügt, aus, versetze dann die gesammte Flüssigkeit mit einer kleinen Quantität feingepulverten Cyankaliums, koche das Ganze einmal auf, filtrire hierauf von Neuem, und leite nunmehr durch die klar filtrirte Flüssigkeit so lange wohlgewaschenes Schwefelwasserstoffgas, als sich noch schwarzes Schwefelthallium, in Gestalt voluminöser, am Boden des Gefäfses leicht zusammenbackender Flocken abscheidet. Dieses reinige man dann durch Decantiren und nachheriges Aussüfsen mit Wasser auf einem Papierfilter.

Nunmehr schreitet man zur ferneren Verarbeitung, resp. Aufschliefsung des bereits durch die Behandlung mittelst kohlensaurer Natronlösung in eine schwarze Masse verwandelten Schlammes. Zu dem Ende kocht man denselben, erforderlichen Falles einige Male, recht anhaltend mit einer mäfsig concentrirten Lösung von *Oxalsäure* aus, überhaupt so oft, als der von der Flüssigkeit abfiltrirte und ausgesüfste Rückstand bei der spectroscopischen Prüfung die characteristische grüne Linie nur noch ganz schwach hervortreten läfst. Das gesammte saure Filtrat wird hierauf in der Siedhitze durch Eintragen von gepulvertem kohlensaurem Natron bis zu einer deutlich hervortretenden alkalischen Reaction übersättigt, sodann eine hinreichende Quantität fein gepulverten Cyankaliums hinzugefügt, einige Male das Ganze aufgekocht, filtrirt, und das Filtrat dann schliefslich, wie vorhin angegeben, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Das auf solche Weise gewonnene, noch ziemlich viel Schwefelquecksilber enthaltende Schwefelthallium behandelt man in der Siedhitze mit chemisch-reiner, schwacher Salpetersäure (von 1,20 specifischem Gewicht), wobei das Thallium in Lösung übergeht, während das Schwefelquecksilber unangegriffen zurück-

bleibt. Die salpetersaure Lösung versetzt man hierauf mit etwas concentrirter Schwefelsäure, dampft das Ganze bis zur Trockne ab, löst den trockenen Rückstand in der Siedhitze in Wasser, filtrirt, und gewinnt dann aus der etwas eingeengten erkalteten schwefelsauren Thalliumoxydlösung durch Einlegen von reinem Zink das metallische Thallium in der vorhin erwähnten Gestalt. Läge einem daran, selbst die letzten Spuren von Thallium noch aus der durch Oxalsäure bereits fast erschöpften schwarzen Schlammmasse zu gewinnen, so müfste man sich freilich zum Aufschliefsen derselben des *Königswassers* in der Siedhitze bedienen, ein Verfahren, was sich indefs wegen der dabei massenhaft auftretenden erstickenden Dämpfe und der im Ganzen genommen sich kaum lohnenden Ausbeute dabei schwerlich empfehlen dürfte.

Die *directe Verarbeitung* eines noch so thalliumreichen *Schwefelkieses* nach der von Crookes empfohlenen Methode, z. B. des bei Theux in Belgien vorkommenden, möchte ich, meinen Erfahrungen zufolge, als eine kaum irgendwie nennenswerthe Ausbeute gebend Niemandem empfehlen.

Ueber das Zerfallen *) des Wassers in seine Bestandtheile;

von *H. Sainte-Claire Deville* **).

Leitet man in eine Röhre aus porösem Irdenzeug einen, selbst ziemlich raschen, Strom von Wasserstoffgas und fängt

*) Vgl. Compt. rend. XLV, 821 (diese Annalen CV, 213; *d. R.*) und Archives des sciences physiques et naturelles, November 1859 und September 1860.

**) Compt. rend. LVI, 195. *D. R.*

die aus der Röhre tretenden Gase über der pneumatischen Wanne auf, so findet man an der Stelle von Wasserstoff reine atmosphärische Luft, welche bei der Analyse ergab :

Sauerstoff	21	20,9	20,8	pC.
Stickstoff	79	79,1	79,2	„
	100	100,0	100,0	„

Das Wasserstoffgas entweicht also in die Atmosphäre und Luft wird in das Innere der porösen Röhre absorbirt, in Folge der Endosmose und entgegen dem Drucke von einigen Centimetern Wasser oder Quecksilber, welcher durch das Eintauchen der Gasentwickelungsröhre in die Flüssigkeit der Wanne im Inneren des Apparates erhalten wird *).

Setzt man diese poröse Röhre in eine kürzere Röhre aus glasirtem undurchdringlichem Porcellan ein, indem man die beiden Enden der letzteren mittelst zwei Stopfen verschliefst durch welche die poröse Röhre aus Irdenzeug hindurchgeht, so hat man zwischen den beiden Röhren einen Zwischenraum von ringförmigem Querschnitt, welchen man nach Belieben mit Gas füllen kann. Zu dem Ende versieht man die beiden Stopfen mit zwei Oeffnungen, in welche man zwei Glasröhren einsetzt; durch die eine läfst man einen Strom irgend eines Gases eintreten, welches durch die andere Glasröhre wieder austreten kann. Zwei andere durch Stopfen

*) Vgl. Compt. rend. LII, 524. (Hier hatte Deville Mittheilungen gemacht über den Einfluſs, welchen die Wandungen gewisser Gefäſse auf die Bewegung und die Zusammensetzung der sie durchströmenden Gase ausüben, und namentlich darüber, daſs unglasirte irdene oder steingutene Röhren, wenn Wasserstoffgas durch sie strömt, diesem und dem die Röhren aufsen umgebenden Gas den Durchgang gestatten. Das schon früher bezüglich der Diffusion von Gasen durch Irdenzeug oder unglasirtes Steingut bekannt Gewesene vgl. in L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., I, 24. *D. R.*)

gehende Glasröhren lassen ein anderes Gas in die innere, aus porösem Irdenzeug bestehende Röhre eintreten und an dem anderen Ende dieser Röhre wieder austreten. Wenn Alles in dieser Art vorgerichtet ist und man leitet einen ziemlich starken Strom von Kohlensäure in den ringförmigen Zwischenraum zwischen den beiden Röhren, und einen angemessen gemäfsigten Strom von Wasserstoff in die innere poröse Röhre, so kann man das Wasserstoffgas an derjenigen Glasröhre entzünden, die sich am Ende des ringförmigen Zwischenraums befindet und aus welcher, wie man wohl erwarten dürfte, Kohlensäure ausströmen sollte; aus der porösen Röhre strömt hingegen fast reines Kohlensäuregas, welches brennende Körper zum Verlöschen bringt. So haben also in Folge der Endosmose die beiden Gase ihren Platz gewechselt, indem sie in entgegengesetzter Richtung durch die poröse Scheidewand drangen, welche sie trennte. Diese Erscheinungen, welche einen sehr auffallenden und sehr instructiven Vorlesungsversuch abgeben, sind in vollkommener Uebereinstimmung mit den schon von Graham und von Jamin beobachteten Thatsachen.

Bringt man den eben beschriebenen Apparat *) in einen Ofen, welcher mit sehr dichten Kohlen beschickt ist und in welchem sich leicht eine Temperatur von 1100 bis 1300° hervorbringen läfst, so kann man ihn zur Demonstration der freiwilligen Zersetzung des Wassers benutzen, für welche ich die Bezeichnung *Zerfallen* (*dissociation*) vorgeschlagen habe. Zu diesem Zweck leitet man an der Stelle von Wasserstoffgas Wasserdampf in die innere Röhre aus porösem Irdenzeug, und Kohlensäuregas in den ringförmigen Zwischenraum zwischen den beiden Röhren, und fängt die aus dem

*) Ich fülle alsdann den ringförmigen Zwischenraum zwischen den beiden Röhren mit groben Stücken von Porcellan, oder besser von Porcellan-Biscuit.

Apparat austretenden Gase über einer mit Kalilauge gefüllten Wanne und in Proberöhren oder Glasröhren von 1 Centimeter Weite und 1 Meter Höhe auf, um die Kohlensäure zurück zu halten. Ist der Ofen in Wirksamkeit, so besteht das aus dem Apparat entweichende Gas aus einem stark explosiven Gasgemische, einem Gemische der Bestandtheile des Wassers: Wasserstoffgas und Sauerstoffgas.

Es wird also ein Theil des Wasserdampfes in der aus porösem Irdenzeug bestehenden Röhre zur freiwilligen Zersetzung oder zum Zerfallen gebracht; das nach der Kohlensäure im ringförmigen Zwischenraum hinstrebende Wasserstoffgas geht durch die poröse Scheidewand und scheidet sich, wie durch ein einfaches Filter, von dem in der inneren Röhre bleibenden Sauerstoffgas. Eine beträchtliche Menge Kohlensäure geht hingegen nach der bereits festgestellten Regel in die innere Röhre und mischt sich dem Sauerstoffgas bei. Bei meinen Versuchen erhielt ich etwa 1 Cubikcentimeter Knallgas auf je 1 Gramm angewendetes Wasser.

Es ist hiermit für die Thatsache des Zerfallens des Wassers der Beweis mittelst physikalischer Agentien geführt, wie ich sie bereits mittelst Bleioxyd und Silber bewiesen hatte, welche dabei den Sauerstoff auflösen, der aus dem Wasser bei dem Zerfallen desselben bei 1000 bis 1100° frei wird*).

---

*) Vgl. Compt. rend. XLV, 857 (diese Annalen CV, 383; *d. R.*). Ich will hier in einigen Worten an die experimentale Demonstration dieser Schlufsfolgerungen erinnern. Ein weites Platinschiffchen voll Bleiglätte, die frei von überschüssigem Sauerstoff ist, wird in eine auf etwa 1000 bis 1100° erhitzte Porcellanröhre gebracht, und durch die Röhre ein Strom von *reinem* Wasserdampf geleitet. Die Bleiglätte verflüchtigt sich theilweise und setzt sich in Flocken an den verhältnifsmäfsig kalten Theilen des Apparates ab, in Form einer sehr regelmäfsig abgelagerten flockigen gelblichen Abscheidung an der inneren Wand der Röhre; aber an einem gewissen Punkt und in der Mitte dieser Flocken hat sich

Der Vorgang ist jedoch nicht so einfach, wie ich dieſs eben zur Erleichterung des Verständnisses der Einzelnheiten der Erscheinung und der Ursache derselben vorausgesetzt habe.

Zuerst: Jedesmal, wenn Wasserstoff sich mit Kohlensäure zusammenfindet, bilden sich Wasser und Kohlenoxyd. Auch findet man in den aufgesammelten Gasen, die von den stärkst erhitzten Stellen des Apparates herrühren, einen groſsen Theil des Wasserstoffs durch Kohlenoxyd ersetzt *).

---

ein Kranz von schwarzem metallischem Blei gebildet, und die im geeigneten Zeitpunkt aus der Röhre genommene Bleiglätte hat manchmal die Eigenschaft, bei dem Erstarren Sauerstoff entweichen zu lassen, wie in den schönen Versuchen von F. Leblanc über das Spratzen des Bleioxyds.

Wasserdampf hat sich also zersetzt, die Bleiglätte hat Sauerstoff aufgelöst, und als beim Erkalten seine Bestandtheile sich wieder vereinigten, hat der dem Dampf des wieder gebildeten Wassers beigemischte Wasserstoff den Bleiglättedampf reducirt. Die Temperatur der Gase in demjenigen Theile des Apparates, wo sich metallisches Blei absetzte, ist die, bei welcher die Erscheinung des Zerfallens aufhört.

Aus demselben Grunde absorbirt bei Regnault's Versuch, wo Silber in Wasserdampf geschmolzen wird, das Silber Sauerstoff, unter Annahme der Fähigkeit zu spratzen, und Wasserstoff wird frei. Man kann nicht diese Erscheinung der Zersetzung des Wassers durch das Metall zuschreiben, wie man dieſs bisher gethan hat, denn das Silberoxyd besteht nicht mehr bei der Schmelztemperatur des Silbers. Letzteres übt also nur einfach eine auflösende Wirkung aus auf die Molecule des Sauerstoffs, die durch die Hitze im freien Zustande gehalten werden. Das Zerfallen des Wassers geht somit ungefähr bei der Schmelzhitze des Silbers, d. i. bei etwa 960 bis 1000°, vor sich.

*) Diese Umwandlung bringt auch eine Abänderung in der Wirkung der porösen Wände hervor und trägt dazu bei, die Richtung der Endosmose umzukehren, doch nur in denjenigen Theilen des Apparates, welche kalt genug sind, daſs hier eine chemische Verbindung zwischen den Gasen unmöglich oder doch sehr beschränkt ist.

Ferner : Welche Vorsichtsmafsregeln man auch anwenden möge, um einen Apparat von so schwieriger Construction hermetisch schliefsen zu lassen, so ist es doch, wenn 60 bis 70 Cubikcentimeter Wasserstoffgas in 1 bis 2 Stunden hindurchgehen sollen, unmöglich, dafs nicht eine gewisse Menge dieses Gases, welches durch Pfropfen und Kitt selbst bei der vorsichtigsten Ausführung des Verschlusses hindurchdringt, verloren gehe. Auch findet man stets einen Ueberschufs von Sauerstoff in dem detonirenden Gasgemische; dieser Umstand dient sogar zum unbestreitbaren Beweis dafür, dafs der Sauerstoff wirklich von der Zersetzung des Wassers herrührt *), und aus der Menge des Sauerstoffs in dem Gasgemische kann man am Genauesten die Menge Wasserdampf berechnen, welche bei der Operation zerfallen ist.

Wie man endlich auch verfahren möge, ist es unmöglich zu vermeiden, dafs das angewendete Wasser und die in grofsen Mengen hervorgebrachte Kohlensäure etwas Luft und damit etwas Stickstoff in das detonirende Gasgemische bringen;

---

*) Ich mifstraute in der That, doch mit Unrecht, der Undurchdringlichkeit meiner Porcellanröhren, welche innen und aufsen mit einer dicken Glasurschichte überzogen sind. Auch habe ich untersucht, welches die Einwirkung einer porösen Röhre, die mit Wasserstoffgas gefüllt ist und von diesem durchströmt wird, auf das Gas der Flamme ist, und ich habe die Zusammensetzung der in die Röhre eindringenden Gase gefunden :

	bei 15°	bei 150°	bei 200°	bei Rothglühhitze	bei starkem Rothglühen	b. stärkerem Rothglühen
Sauerstoff	21	16,7	14,8	9	8	4
Kohlensäure	0	0	0	4	4	4
Stickstoff	79	83,3	85,2	87	88	92
	100	100,0	100,0	100	100	100.

In der Region der Weifsglühhitze, in welcher sich die Porcellanröhre befindet, könnte dieselbe, wenn sie porös wäre, somit fast nur Kohlensäure und Stickstoff absorbiren. Die kleine Menge von diesem Gas, welche ich bei den Analysen fand, beweist, dafs meine Röhren so gut wie gar nicht porös waren.

aber die Menge desselben ist oft nur sehr gering, wie die folgenden Analysen des explosiven Gasgemisches zeigen :

	1)	2)
Sauerstoff	55,7	48,6
Wasserstoff	24,3 *)	13,1
Kohlenoxyd	0	25,3
Stickstoff	20	13 **)
	100,0	100,0.

Die Kohlensäure bewirkt bei dieser Operation die Scheidung der Gase durch Endosmose; aber sie kann auch mechanisch wirken. Es ist diefs der Gegenstand einer Reihe von Versuchen, mit welchen ich mich beschäftigt habe, deren Ausführung aber viele Schwierigkeiten bietet, wenn man den Beweis ganz strenge führen will. Was ich mit Sicherheit angeben kann, ist : dafs das Wasser, für sich allein in einer Röhre von Platin bis nahe zum Schmelzpunkt dieses Metalls erhitzt, sich bei dem Austreten aus der Röhre wieder vollständig reconstituirt oder sich darin nicht in bemerkbarer Menge zersetzt.

Zur Erklärung dieser Thatsachen mufs ich in einige Berechnungen eingehen.

Nach Versuchen, welche von mir und Debray zur Bestimmung der bei der Verbrennung von Wasserstoff in

---

*) Um den Wasserstoff von einer grofsen Menge Stickstoff zu scheiden, empfehle ich das sehr genaue und sehr elegante Verfahren von Peligot : die Anwendung eines geschmolzenen Gemenges von Bleioxyd und Kupferoxyd und einer umgebogenen Glocke.

**) Diese Mengen Stickstoff, welche für den ersten Versuch 25 und den zweiten Versuch 16 Cubikcentimeter Luft entsprechen, rühren aus den Apparaten her, in welchen man 100 Gramm Wasser (von 200, die in der Retorte enthalten waren) destillirte und mehr als 60 Liter Kohlensäuregas entwickelte. Diese Mengen Luft sind sehr klein im Verhältnifs zu so grofsen Mengen angewendeter Substanzen. Es ist mir nicht immer geglückt, die von mir angewendeten Gefäfse und Substanzen so von Luft zu befreien.

Sauerstoff resultirenden Temperatur ausgeführt worden sind, kann ich mit Sicherheit angeben, dafs diese Temperatur nicht 2500° erreicht*), und ich bin überzeugt, dafs E. Becquerel diese Zahl noch viel zu grofs findet**). Es nehmen bei dieser Temperatur die Gase fast den zehnfachen Raum ein, wie bei 0°; es ist diefs die Grenze, oberhalb deren das Wasser vollständig zersetzt wird. Aber diese Zersetzung ist, wie sich sogleich ergeben wird, von dem Latentwerden einer beträchtlichen Menge Wärme begleitet, welche dazu nöthig ist, die Wasserstoff- und Sauerstoffmolecule in einem gröfseren Abstand von einander zu halten, als der Radius ihrer Affinitäts-Sphäre ist. So ist die Erscheinung der Zersetzung der Körper in Allem der des Siedens der Flüssigkeiten ähnlich, deren hauptsächlichster Character die Unver-

---

*) Der so bestimmte Schmelzpunkt des Platins liegt unterhalb 1900° (vgl. Debray: über die Hervorbringung hoher Temperaturen, in Leçons de la société chimique, 1861, p. 17).

**) E. Becquerel (Compt. rend. LV, 826) hat zur Bestimmung hoher Temperaturen ein thermoëlectrisches Pyrometer in Anwendung gebracht, bestehend aus einem Platindraht und einem Palladiumdraht, welche ohne Löthung auf die Länge von 1 Centimeter mit einander vereinigt waren. Er fand die ziemlich starke Intensität des thermoëlectrischen Stroms, welchen dieses Paar giebt, regelmäfsig mit steigender Temperatur zunehmend, ohne dafs sich die ungleichen Schwankungen zeigten, welche bei Anwendung anderer Metalle wahrgenommen werden; und er hält ein solches thermoëlectrisches Paar für anwendbar bis nahe zum Schmelzpunkte des Palladiums, d. h. bis über 1500°. Die Intensitäten des thermoëlectrischen Stromes, welchen dieses Paar gab, wurden mittelst eines Magnetometers gemessen, und diese Angaben, zum Zweck der Reduction auf Temperaturgrade, bis zu Temperaturen, welche dem Schmelzpunkte des Goldes nahe liegen, mit denen eines Pouillet'schen Luftpyrometers, mit Platingefäfs, verglichen. — Becquerel fand mittelst dieses Apparates einige Schmelzpunkte etwas niedriger, als sie bisher angegeben waren: den Schmelzpunkt des Silbers nicht oberhalb 960°, den des Goldes kaum 1092° übersteigend. *D. R.*

änderlichkeit der Temperatur bei Einwirkung einer Wärmequelle von irgend welcher Intensität, vorausgesetzt dafs der Druck constant bleibt, ist. Um es zusammenzufassen : der Wasserdampf kann nicht der Einwirkung einer Temperatur widerstehen, bei welcher das Volum das Zehnfache von dem bei 0° wäre, und dann zersetzt er sich, während seine Elemente latente Wärme absorbiren, die als ich latente Zersetzungswärme bezeichnen werde, deren Existenz und verhältnifsmäfsige Menge leicht darzuthun sind.

Man nimmt jetzt mit Clausius an, dafs die specifische Wärme der Gase und Dämpfe sich nicht mit der Temperatur ändert; und diefs Gesetz ist von Regnault für die Luft innerhalb der Temperaturgrenzen 30 und 225° bestätigt worden. Die Menge Wärme, welche bei der Verbrennung von 1 Gramm Wasserstoff mit 8 Gramm Sauerstoff frei wird, beträgt nach den von Dulong und von Favre u. Silbermann erhaltenen Zahlen 34500 Wärmeeinheiten *); also werden bei der Bildung von 1 Gramm Wasser 3833 Wärmeeinheiten frei. Nun ist die Quantität Wärme, welche 1 Gramm Wasser aufnimmt um von 0° auf 2500° zu kommen, gegeben durch die Formel :

$$637 + (2500 - 100)\ 0{,}475 = 1680,$$

in welcher 637 die Menge Wärme ausdrückt, welche man 1 Grm. Wasser von 0° zuführen mufs, um diese Flüssigkeit in Dampf bei 100° zu verwandeln, und das Glied (2500 — 100) 0,475 die Wärme repräsentirt, welche man diesem Dampf zuführen mufs, um seine Temperatur von 100° auf 2500° zu erhöhen.

---

*) Diese Zahl gäbe, wofern man nicht das Dasein einer latenten Zersetzungswärme annimmt, für die bei der Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff resultirende Temperatur die enorme Zahl von 6800° (vgl. Debray a. a. O., p. 9), welche Zahl unzulässig, mit den bekannten Bestimmungen unvereinbar und E. Becquerel's Messungen widersprechend ist.

Die Differenz zwischen 3833 und 1680 Wärmeeinheiten, also 2153 Wärmeeinheiten, ist der Ausdruck für die latente Zersetzungswärme des Wassers, d. h. die Wärme, welche von den Bestandtheilen des Wassers im Moment, wo sie sich von einander trennen, absorbirt wird.

Die Vergleichung zwischen den Wirkungen der Cohäsion und denen der Affinität, welche für die festen und die flüssigen Körper so instructiv ist, läfst sich also auch für die umgekehrten Erscheinungen, die der Verflüchtigung und der Zersetzung, durchführen. Betrachtet man eine solche Vergleichung als zulässig, so entspricht die Erscheinung der Zersetzung der Körper bei einer verhältnifsmäfsig niedrigen Temperatur, oder das Zerfallen, der Verflüchtigung einer Flüssigkeit bei einer unterhalb ihres Siedepunktes liegenden Temperatur, und die Menge des bei einer gegebenen Temperatur zerfallenen Körpers ist proportional seiner Zerfallungs-Tension (*tension de dissociation*) in Millimetern Quecksilberhöhe ausgedrückt, wie die Menge des über einer Flüssigkeit bei einer gewissen Temperatur gebildeten Dampfes der Maximal-Tension des Dampfes derselben proportional ist.

Eine *Flüssigkeit* besitzt keine *Tension* in ihrem eigenen Dampfe, und die Menge Wasser, welche in einem geschlossenen (luftleeren oder lufterfüllten) Raume verdampft, ist im Vergleich zu dem Volum des Wassers selbst klein und kann im Allgemeinen vernachlässigt werden. Ebenso ist die Menge zerfallenen Wassers, welche bei 1200° in einem unserer Porcellanballons enthalten ist, so klein, dafs ein Einflufs auf die Dampfdichte nicht bemerkbar ist *).

*) Bei dem Zerfallen des Wasserdampfs in seine Bestandtheile nimmt das Volum um die Hälfte zu und die Dichtigkeit vermindert sich somit im Verhältnifs von 0,62 zu 0,42. Nun haben wir, Troost und ich, die Dichtigkeit des Wasserdampfes bei 1157° bestimmt und = 0,65 gefunden. Man kann somit annehmen, dafs die Menge Wasserdampf, welche bei dieser Temperatur zerfallen

Bringt man Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in einen geschlossenen, nicht grofsen Raum, so beträgt die Menge des verdunstenden Wassers nur wenig, und die *Tension der Flüssigkeit* wird = 0, sobald der Raum gesättigt ist; aber wenn man ein Stück Chlorcalcium in denselben bringt, so verdampft Wasser, bis es das Chlorcalcium verflüssigt und so zu sagen gesättigt hat, wobei die Tension des Dampfes während dieser ganzen Zeit constant bleibt. In ganz analoger Weise verhalten sich Silber und Bleioxyd in dem bei 1000° zerfallenen Wasserdampf. Sie absorbiren Sauerstoff, und wenn man gleichzeitig den Wasserstoff wegschafft, so geht die Zersetzung des Wassers bis zur vollständigen Sättigung der mitwirkenden Körper vor sich, wobei die Zerfallungs-Tension (in Quecksilberhöhe ausgedrückt) des freien Sauerstoffs während der Operation constant bleibt.

Erhitzt man endlich Wasserdampf auf hohe Temperatur in dem Apparat und nach den Verfahren, welche ich in dieser Abhandlung beschrieben habe, so bringt man eine ähnliche Wirkung hervor, wie wenn man über eine flüchtige Flüssigkeit einen Gasstrom leitet : über ein mit Wasser gefülltes Gefäfs einen Strom von trockener Luft. In dem von mir beschrie-

---

ist, zu wenig beträgt, um die Dichtigkeit des Wasserdampfes zu verkleinern. Thatsachen dieser Art sind es, die mich immer die von einigen ausgezeichneten Chemikern aufgestellte Hypothese zurückweisen liefsen, dafs die Körper, welche 8 Volumen Dampf entsprechen, bei der Temperatur, bei welcher ihre Dampfdichte bestimmt wurde, in ihre Bestandtheile zerfallen seien. Es liegt mir jetzt eine Anzahl von Thatsachen vor, welche dieser Hypothese widersprechen und die ich in einer demnächstigen Mittheilung vorlegen werde. Ich werde dann auch das neue und sehr bemerkenswerthe Beispiel des Zerfallens einer chemischen Verbindung untersuchen, welches Pebal für das Chlorammonium gefunden hat (diese Annalen CXXIII, 199; *d. R.*), nach einem Verfahren, welches mit dem von mir bei den vorstehend beschriebenen Versuchen in Anwendung gebrachten Aehnlichkeit hat.

benen Versuche werden, während die poröse Röhre sie von einander scheidet, die Mengen Sauerstoff und Wasserstoff durch die Kohlensäure weggeführt, welche die Zerfallungs-Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur in jedem Augenblick zu erhalten gestattet : daher das Entstehen eines detonirenden Gasgemisches.

Bei dieser Erklärung bleibe ich für den Augenblick stehen, vorbehaltlich der Aufsuchung besserer Beweismittel oder eines besseren Princips der Erklärung.

Ueber Additionen von Unterchlorigsäurehydrat und von Wasserstoffsuperoxyd;

von *L. Carius.*

In einer vorläufigen Mittheilung *) habe ich angegeben, dafs Aethylen und die demselben homologen oder analogen Kohlenwasserstoffe die Elemente von Unterchlorigsäurehydrat oder von Wasserstoffsuperoxyd direct zu assimiliren fähig seien. Diese directen Verbindungen finden zum Theil mit grofser Leichtigkeit und ganz ohne Nebenproducte statt, so dafs sie zu den einfachsten chemischen Reactionen zu zählen sind; sie sind aufserdem, wie ich nachher zeigen werde, keineswegs auf diese Classen von Kohlenwasserstoffen beschränkt, für welche ich sie zuerst auffand, sondern auch Chloride, Oxyde und andere Körper sind derselben fähig. Ich will hier zunächst die Resultate der in dieser Richtung bis jetzt beendigten Untersuchungen mittheilen.

*) Diese Annalen CXXIV, 265.

Additionen von Unterchlorigsäurehydrat. — Unterchlorigsaure Salze wirken in den alkalischen Lösungen, in denen sie erhalten werden, nicht merklich auf Aethylen und seine Analogen ein. Eine wässerige Lösung von unterchloriger Säure dagegen tritt meist sehr rasch ihre Säure an den Kohlenwasserstoff oder viele andere Körper ab, und zwar in der Form des hypothetischen Hydrates ClΘH. — Zur Darstellung der wässerigen Lösung von unterchloriger Säure habe ich mehrere der bekannten Wege versucht. Es zeigte sich dabei zunächst, dafs sie in ganz reiner Form nicht zweckmäfsig angewandt werden kann; da nämlich die unterchlorige Säure selbst bei einem Gehalte der Lösung von nur wenigen Procenten ziemlich rasch Chlorgas entwickelt, so bildet dieses oft in sehr erheblicher Menge andere Verbindungen mit der vorhandenen organischen Substanz. Daher ist es am Zweckmäfsigsten, der Lösung der Säure eine kleine Menge gefälltes und dann auf 300° erhitzt gewesenes Quecksilberoxyd zuzusetzen, welches dann das freiwerdende Chlor immer wieder in unterchlorige Säure überführt und so die Bildung anderer Chlorverbindungen fast ganz verhütet. Die zweckmäfsigste Darstellung der Lösung der Säure ist folgende: Man füllt durch Einströmenlassen mit eingeschliffenen Stöpseln versehene nicht über 1 Liter fassende Flaschen mit Chlorgas, setzt dann an einem dunkelen Orte auf je 1 Liter Chlorgas 15 Grm. auf 300° erhitzt gewesenes gefälltes Quecksilberoxyd in wenig Wasser vertheilt hinzu und schüttelt; nach $^1/_4$ Stunde etwa ist das Oxyd in braunes Quecksilberoxychlorid verwandelt und in der Lösung sind nur sehr geringe Mengen Quecksilberchlorid enthalten. Man hat dabei sehr darauf zu achten, dafs dem Chlorgas nicht zu viel Luft beigemischt ist, in welchem Falle sonst die Bildung des Oxychlorides sehr langsam und unvollständig stattfindet. Wendet man gröfsere Gefäfse, also gröfsere Mengen von

Chlorgas auf einmal an, oder war das Quecksilberoxyd nicht vorher auf 300° erhitzt gewesen, so mifslingt der Versuch durch Bildung gröfserer Mengen von chlorsaurem Quecksilber, welches auch noch durch seine Einwirkung auf die organische Substanz nachtheilig werden kann.

Einwirkung auf Aethylen. — Von den Kohlenwasserstoffen dieser Reihe wird das Aethylen am Langsamsten assimilirt, so dafs beim Einleiten des Gases in die 2 bis 3 pC. unterchlorige Säure haltende Lösung sehr wenig absorbirt wird. Dennoch ist diese Reaction sehr geeignet zur Darstellung von Aethylenchlorhydrat. Man füllt zu diesem Zweck in Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln Aethylengas, giefst eine Lösung von unterchloriger Säure von der oben bezeichneten Concentration sammt dem von der Darstellung herrührenden Quecksilberoxychlorid und dem überschüssigen Quecksilberoxyd zu, und läfst die gut verschlossene Flasche unter öfterem Schütteln im Dunkeln, am Besten in kaltem Wasser, stehen. Auf jedes Liter Aethylengas wird die unterchlorige Säure von 1 Liter Chlorgas erfordert, nur mufs noch ein kleiner Ueberschufs an Aethylen angewandt werden. — Nach einigen Stunden ist der Geruch nach unterchloriger Säure verschwunden, das Aethylengas absorbirt und neben Aethylenchlorhydrat nur Spuren von Aethylenchlorür gebildet. Die filtrirte Flüssigkeit wird destillirt, bis ein Tropfen des Destillates bei der Sättigung mit Chlornatrium keine Trübung mehr erleidet. Das Destillat wird mit Aether geschüttelt, der zwei- bis dreimal erneuert werden mufs, die abgehobene ätherische Lösung über kohlensaurem Kali entwässert, der Aether im Wasserbade abdestillirt und das rückständige Chlorhydrat durch Destillation gereinigt. Die Ausbeute ist bei sorgfältigem Verfahren sehr reichlich.

Das auf diese Weise dargestellte Aethylenchlorhydrat ist vollkommen identisch mit dem aus Aethylenalkohol erhaltenen.

Es mischt sich mit Wasser, schmeckt süfs und wird aus der Lösung durch lösliche Salze leicht abgeschieden; bei der Destillation der Lösung destillirt es mit den ersten Tropfen Wasser zum gröfsten Theil über; es brennt leicht mit grüngesäumter Flamme.

Die bei 128° siedende Verbindung gab bei der Analyse folgende Resultate :

0,2545 Grm. Substanz im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure bei Gegenwart von salpetersaurem Silber erhitzt gaben 0,4526 Chlorsilber und 0,0009 Silber; ferner 0,2840 Grm. Substanz durch Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,3054 Kohlensäure und 0,1583 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O$, H
Kohlenstoff	30,00	29,82
Wasserstoff	6,19	6,21
Chlor	44,07	44,10
Sauerstoff	—	19,87
		100,00.

Die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Gay-Lussac gab folgende Resultate :

Angewandt	0,0980 Grm.;	Gew. der Glaskugel 0,2340 Grm.
Oberes Niveau	288,0	bei 200°,0 C.
Unteres „	432,0	bei 200°,0 C.
Gasvolum	60,4307 Cubikc.	bei 200°,0 C.
Barometerstand	0,759 M. bei 20°.	
Druck des Gases	0,5983 M. bei 0°.	
Gasvolum bei 0° und	0,760 M. Druck	27,085 Cubikc.
Dampfdichte	2,797 gefunden;	2,789 berechnet.

Um die Identität dieser Flüssigkeit mit dem Aethylenchlorhydrat endlich über allen Zweifel zu erheben, wurde sie in wenig Wasser gelöst mit Kalihydrat behandelt, und so aufser Chlorkalium als einziges Product eine unter 15° siedende

Flüssigkeit erhalten, die in allen Eigenschaften dem Aethylenoxyde gleichkommt *).

Amylen und Unterchlorigsäurehydrat. — Eine wässerige Lösung von unterchloriger Säure löst das Amylen sehr rasch unter Erwärmung und Bildung von Amylenchlorhydrat; ein Ueberschufs von unterchloriger Säure ist auch hier wie bei dem Aethylen ohne Einwirkung auf dieses Product, so lange sie nicht zersetzt ist und das dabei auftretende Chlorgas einwirken kann. Amylenchlorhydrat konnte von Bauer **) aus dem Producte der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Amylenalkohol nicht isolirt werden; es läfst sich leicht in beliebiger Menge rein erhalten nach folgendem Verfahren.

Einer Lösung von unterchloriger Säure von 1 bis 2 pC. Gehalt, wie die oben angegeben dargestellt ist und der auch das Quecksilberoxychlorid und überschüssige Quecksilberoxyd beigemischt ist, wird in einem mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Gefäfse etwas mehr als 1 Mol. Amylen auf 2 At. angewandtes Chlor allmälig und unter öfterem Schütteln zugefügt, während das Gefäfs in kaltem Wasser steht. Die Reaction findet sehr rasch statt, und wenn nach öfterem Schütteln der Geruch nach unterchloriger Säure verschwunden ist, filtrirt man die wässerige Lösung des Amylenchlorhydrates von den Quecksilberverbindungen ab, fällt durch nicht überschüssiges Schwefelwasserstoffgas das noch gelöste Quecksilber aus, neutralisirt das Filtrat mit kohlensaurem Natron, entzieht demselben das Amylenchlorhydrat durch Schütteln mit Aether, entwässert die ätherische Lösung durch kohlensaures Kali, destillirt den Aether aus der filtrirten Lösung im Wasserbade ab, und läfst das Amylenchlorhydrat im

*) Eine genaue Bestimmung des Siedepunktes wurde nicht angestellt; Aethylenoxyd siedet nach Wurtz bei 13°.

**) Compt. rend. L, 500 (diese Annalen CXV, 89; *d. R.*).

luftverdünnten Raume über Schwefelsäure stehen, um es völlig von Aether und Wasser zu befreien; es genügt alsdann eine einmalige Destillation, um es völlig rein zu erhalten.

Amylenchlorhydrat ist eine farblose, nicht sehr dünnflüssige Flüssigkeit von starkem, an den der Valeriansäure erinnerndem Geruche; es sinkt in Wasser unter, löst sich darin sehr leicht, obgleich nicht nach allen Verhältnissen und löst auch erheblich Wasser auf, welches durch Destillation nur schwer völlig abgeschieden werden kann. Aus der wässerigen Lösung wird es durch lösliche Salze sehr leicht abgeschieden; es destillirt mit Wasserdämpfen sehr leicht über. Das völlig reine Chlorhydrat siedet bei etwa 155° *); enthält es aber auch nur Spuren von Wasser, so destilliren selbst gröfsere Mengen fast ganz unter 155°, indem der Siedepunkt sehr allmälig steigt. Das Chlorhydrat löst Quecksilberchlorid in grofsen Mengen auf, und läfst sich aus dieser Lösung nicht ohne Zersetzung durch Destillation trennen, sondern reducirt beim Erhitzen das Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür, welches sich dann unter starkem Aufkochen der Flüssigkeit abscheidet. Dieselbe Reduction findet beim Kochen der wässerigen Lösung statt.

0,3041 Grm. des durch Destillation gereinigten Chlorhydrates gaben durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure bei Gegenwart von salpetersaurem Silber 0,3542 Chlorsilber und 0,0012 Silber.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\Cl\end{matrix}\right\}O,H$
$C_5H_{11}O$	—	71,02
Chlor	28,92	28,98
		100,00.

*) Die Vermuthung Bauer's, das Amylenchlorhydrat zersetze sich bei der Destillation, beruht also auf einem Irrthum.

Die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Gay-Lussac gab folgende Resultate :

Angewandt	0,1282 Grm.;	Gew. der Glaskugel 0,2502 Grm.
Oberes Niveau	306,7	bei 250°,0 C.
Unteres »	433,5	bei 250°,0 C.
Gasvolum	64,307 CC.	bei 250°,0 C.
Barometerstand	0,7650 M. bei 8°.	
Druck des Gases	0,5378 M. bei 0°.	
Gasvolum bei 0° u. 0,760 M. Druck	23,494 CC.	

Dampfdichte 4,218 beobachtet; 4,245 berechnet.

Um zu beweisen, dafs dieser Körper wirklich das Homologe des Aethylenchlorhydrates sei, wurde er mit wässeriger Lösung von Kalihydrat behandelt, und dabei neben Chlorkalium nur noch eine Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt und übrige Eigenschaften vollkommen mit den von Bauer für das Amylenoxyd schon angegebenen übereinstimmen.

Die beschriebenen Darstellungsweisen des Aethylen- und Amylenchlorhydrates können bei anderen gasförmigen und tropfbaren Körpern, deren Chlorhydrat in Wasser löslich ist, angewandt werden *). Ist das entstehende Chlorhydrat in Wasser unlöslich, so findet es sich nach Beendigung des Versuches dem Quecksilberoxyd beigemengt, und mufs nach Abgiefsen der wässerigen Flüssigkeit diesem Gemenge durch Schütteln mit Aether entzogen werden. Dieser Fall tritt ein bei dem

Cetenchlorhydrat. — Man wendet eine höchstens 1 pC. enthaltende Lösung von unterchloriger Säure an, da sonst

*) In meinem Laboratorium werden Versuche angestellt, auf solche Weise das Acetylenchlorhydrat $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\Cl\end{matrix}\right\}O$, H und daraus das Aethylglycerin darzustellen.

zu heftige Reaction, Erwärmung und Bildung anderer Chlorverbindungen stattfinden würde, setzt das Ceten in kleinen Antheilen und unter häufigem Schütteln zu, während das Gefäfs fortwährend in Eiswasser steht, und fährt, nachdem ein kleiner Ueberschufs desselben zugesetzt ist, mit dem Schütteln fort. bis die unterchlorige Säure völlig verschwunden ist. Die abgegossene wässerige Lösung enthielt nur Spuren organischer Substanz, welche dem Quecksilberoxyd beigemengt war und diesem durch Aether entzogen wurde; die Lösung hinterliefs nach Abdestilliren des Aethers eine fast farblose ölige Flüssigkeit, die von dem beigemengten Quecksilberchlorid durch Schütteln mit Chlorammoniumlösung befreit, mit Wasser gewaschen und entwässert wurde. Die Substanz enthält dann noch etwas Ceten beigemengt, von dem sie durch langes Erhitzen auf 250° im Strome von Kohlensäuregas befreit werden mufs.

Die Analysen dieser Flüssigkeit führen zu der Formel $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{32}\\Cl\end{matrix}\right\}O, H$; der Chlorgehalt wurde indessen stets um 0,5 bis 1 pC. zu hoch gefunden, was seinen Grund ohne Zweifel in der Beimengung kleiner Mengen von einem chlorreicheren Product der Einwirkung des aus unterchloriger Säure entstandenen Chlors hat, wohl $C_{16}H_{32}Cl_2$. Cetenchlorhydrat läfst sich unzersetzt destilliren, indem bei der Destillation, bei 300° ungefähr, nur geringe Mengen Salzsäuregas auftreten, welche wahrscheinlich nur von Zersetzung der beigemengten chlorreicheren Substanz herrühren, und nur Spuren von Kohle zurückbleiben. Das Chlorhydrat, auch das destillirte, wird bei — 15° nicht fest, sondern nur sehr zähe. Durch Behandlung mit wässeriger Kalihydratlösung verliert es sein Chlor sehr leicht, unter Bildung einer in feinen mikroscopischen Nadeln krystallisirenden Substanz *): letztere schmilzt unter 30° zu

*) Das Product enthält noch 0,54 pC. Chlor, wohl von einer Beimengung von $C_{16}H_{31}Cl$ herrührend.

einem farblosen Oele, das unter 300° ohne alle Zersetzung destillirt und in Wasser unlöslich ist. Diese krystallinische Substanz ist ohne Zweifel Cetenoxyd, $C_{16}H_{32}O$.

Unterchlorigsäurehydrat wirkt auf Benzol und andere wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe viel langsamer ein, als auf die oben beschriebenen; dadurch wird dann der Uebelstand herbeigeführt, dafs ein gröfserer Theil der unterchlorigen Säure Chlor abgiebt und dieses zum Theil auf die organische Substanz einwirkt.

Benzol liefert als Hauptproduct eine in viel Wasser völlig lösliche amorphe farblose Substanz, die an der Luft rasch Wasser aufnimmt und zu einem Syrup zerfliefst. Die Analysen dieser Substanz führen zu der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_3, H_3$, die auch durch das chemische Verhalten derselben bestätigt zu werden scheint; ich bin mit ihrer Untersuchung noch beschäftigt.

Nachdem durch die bisher mitgetheilten Thatsachen festgestellt war, dafs Unterchlorigsäurehydrat sich unmittelbar mit den genannten Kohlenwasserstoffen vereinigt, schien es mir völlig aufser Zweifel, dafs es sich auch mit vielen anderen Körpern vereinigen kann. Da ferner durch die besprochenen Reactionen dieselben Chlorhydrate entstehen, die auch aus den ihnen correspondirenden Oxyden durch Behandlung mit Chlorwasserstoff u. s. w. erhalten werden, so zweifelte ich nicht daran, dafs allgemein die mehratomigen Radicalen entsprechenden Oxychloride auf dieselbe Weise erhalten werden könnten, z. B. :

$$\underset{\text{Allylalkohol}}{C_3H_5, O, H} + Cl, O, H = \underset{\substack{\text{Monochlorhydrin =}\\\text{Monochlorpropylenalkohol.}}}{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_2, H_2}$$

$$\underset{\text{Maleïnsäure}}{C_4H_2O_2, O_2, H_2} + Cl, O, H = \underset{\text{erstes Chlorid der Weinsäure = Monochloräpfelsäure.}}{\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ Cl \end{matrix}\Big| O_3, H_3}$$

Meine Untersuchungen hierüber sind noch nicht weit vorgeschritten, haben indessen diese Voraussetzungen völlig bestätigt, und zwar bei Körpern sehr verschiedener Gruppen. Ich beschränke mich hier darauf, die mit *Citraconsäure* angestellten Versuche zu beschreiben. Citraconsäure und die beiden ihr isomeren Säuren stehen zu einer bis dahin unbekannten, der Aepfelsäure und andererseits eben so einer der Weinsäure homologen Säure in derselben Beziehung, wie die Maleïnsäure zu der Aepfelsäure und Weinsäure selbst. Sie müssen daher durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat und Ersetzung des Chloratomes durch Wasserstoff die der Aepfelsäure und durch Ersetzung des Chloratomes durch die Elemente des Wasserstoffsuperoxydes die der Weinsäure homologe Säure geben :

$$\underset{\text{Citraconsäure}}{C_5H_4O_2, O_2, H_2} + Cl, O, H = \underset{\text{Monochlorcitramalsäure.}}{\begin{matrix} C_5H_4O_2 \\ Cl \end{matrix}\Big| O_3, H_3}$$

$$\underset{\text{Citramalsäure}}{C_5H_5O_2, O_3, H_3}$$

$$\underset{\text{Citraweinsäure.}}{C_5H_4O_2, O_4, H_4}$$

Die näher liegenden ähnlichen Versuche mit Maleïnsäure habe ich noch nicht anstellen können; höchst wahrscheinlich wird sie Verbindungen liefern, die mit den aus Fumarsäure eben so darstellbaren isomer sind, und eben so werden wohl die der Citraconsäure isomeren Itaconsäure und Mesaconsäure den aus ersterer erhaltenen Producten nur isomere liefern; ich bin mit der Untersuchung darüber beschäftigt.

Chlorcitramalsäure. — Die Einwirkung von Unterchlorigsäurehydrat auf eine wässerige Lösung von Citraconsäure findet sehr energisch und unter starker Wärmeentwickelung

statt. Wird zu heftige Reaction vermieden, so ist sie ohne Nebenproducte; überschüssige unterchlorige Säure bildet Kohlensäure und einen dem Aethylenchlorür ähnlich riechenden Körper, dessen Dampf die Augen sehr angreift *). Bei Anwendung der freien Säure entstehen leicht Zersetzungsproducte; das Baryumsalz ist am geeignetsten, nur mufs es vollständig gelöst sein. — Citraconsäureanhydrid wird in Wasser gelöst, die Lösung auf das 100fache Gewicht des Anhydrides verdünnt, erhitzt und mit kohlensaurem Baryum neutralisirt. Der vollständig erkalteten Flüssigkeit setzt man nun eine höchstens 1 bis 2 pC. haltende Lösung von unterchloriger Säure allmälig und unter stetem Umschütteln hinzu; die unterchlorige Säure wird wie oben angegeben dargestellt, mit dem Unterschiede, dafs man hier kein überschüssiges Quecksilberoxyd anzuwenden braucht, und dafs man zweckmäfsig die Lösung von dem Quecksilberoxychlorid durch Abgiefsen trennt. Man wendet einen kleinen Ueberschufs von unterchloriger Säure an, die Säure von etwas mehr als 2 Liter Chlorgas auf 1 Mol. Anhydrid, läfst die gemischte Flüssigkeit im Dunkeln verkorkt stehen, bis an Stelle des Geruches der unterchlorigen Säure der oben erwähnte eigenthümliche tritt, fällt das gelöste Quecksilber durch nicht überschüssiges Schwefelwasserstoffgas und aus dem Filtrat das Baryum durch Schwefelsäure genau aus. Das Filtrat

---

*) Ich vermuthe, dafs dieser Körper die Verbindung $C_3H_4Cl_2$ ist, und entsteht durch Antritt von 2 Mol. Unterchlorigsäurehydrat an 1 Mol. Citraconsäure, wodurch Zerfallen der Verbindung stattfinden mufs. Dafs dabei die Verbindung $C_3H_4Cl_2$ entstehen kann, läfst sich besonders schön anschaulich machen durch die Betrachtungsweise von Kolbe über die s. g. Constitution der Citraconsäure:

$$\begin{matrix}[CO]\\[CO]\end{matrix}C_2H_4,\ O,\ OH_2 + (ClOH)_2 = (OH_2)_2 + (CO_2)_2 + C_3H_4Cl_2$$

Citraconsäure.

verdampft man im Wasserbade und entfernt die Salzsäure vollkommen durch wiederholtes Auflösen des Rückstandes und Verdampfen. Durch Digestion der Lösung des Rückstandes mit wenig Thierkohle und Verdampfen erhält man die Säure rein.

Die Chlorcitramalsäure ist nach längerem Erwärmen auf 100° oder langem Stehen im luftverdünten Raume wasserfrei und stellt eine feste, farblose, unkrystallisirbare Substanz dar. Sie wird an der Luft feucht und klebend und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol. Sie schmilzt erst über 100°, geräth bei stärkerem Erhitzen ins Sieden und scheint zum Theil unzersetzt zu destilliren, zum Theil unter Bildung von Wasser und einer neuen chlorhaltigen Säure *) zersetzt zu werden; es bleibt nur wenig Kohle zurück. An der Luft erhitzt verbrennt sie mit grüngesäumter Flamme.

Chlorcitramalsäure ist eine starke Säure, welche 2 At. Wasserstoff leicht gegen Metalle austauscht. Die kalt mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure fällt Chlorbaryum nach einiger Zeit krystallinisch, essigsaures Blei oder salpetersaures Silber sogleich flockig weifs; alle diese Fällungen sind in der freien Säure und auch in Essigsäure leicht löslich. Die Lösung der Salze kann bei Gegenwart überschüssiger Säure ohne Veränderung erwärmt werden; die neutralen Salze dagegen werden schon in gelinder Wärme allmälig, beim Kochen mit Wasser sehr rasch zersetzt, nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_5H_4O_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_3,\ HK_2 + OH_2 = ClK + C_5H_4O_2,\ O_4,\ H_3K.$$

Die dabei entstehende neue Säure ist der Weinsäure

*) Vielleicht ist diese Zersetzung :

$$\left.\begin{matrix}C_5H_4O_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_3,\ H_2 = C_5H_3ClO_2,\ O_2,\ H_2 + OH_2.$$

homolog, ich nenne sie *Citraweinsäure* *), um diese Homologie und ihre Abstammung anzudeuten.

Die Chlorcitramalsäure löst Zink leicht unter Wasserstoffentwickelung auf, und giebt dann mit salpetersaurem Silber eine Fällung von Chlorsilber; das Chloratom der Säure wird dabei durch Wasserstoff ersetzt, welche Reaction vollständig ist, wenn der Lösung der Säure etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wurde:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_4O_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_3,\ H_3 + H_2 = ClH + \left.\begin{matrix}C_4H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_3,\ H_3.$$

Die dabei entstehende neue Säure ist der Aepfelsäure homolog; ich will sie *Citramalsäure* nennen. — Diese beiden neuen Säuren werde ich demnächst ausführlicher beschreiben.

Zur Analyse der Chlorcitramalsäure wurden 0,3250 Grm. bei 100° entwässerter Säure in schwach ammoniakalischer Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt, längere Zeit auf 100° erhitzt, mit überschüssiger Salpetersäure versetzt, der völlig weifs gewordene Niederschlag gewogen, und so 0,2564 Chlorsilber und 0,0011 Silber erhalten.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_4O_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_3,\ H_3$
$C_5H_7O_5$	—	80,55
Chlor	19,61	19,45
		100,00.

Das neutrale *Kalium-* und *Ammoniumsalz* lassen sich kaum ohne Bildung von Chlormetall im festen Zustande erhalten; sie sind zerfliefslich und zeigen nur undeutlich krystallinische Form.

0,2642 Grm. des neutralen Kaliumsalzes im luftverdünnten Raume getrocknet und wie oben für die Analyse der freien Säure mit salpetersaurem Silber behandelt gaben 0,1476 Chlorsilber und 0,0058 Silber.

*) Diese Säure scheint mit der von Kekulé aus Dibrombrenzweinsäure durch Zersetzung mit Silberoxyd erhaltenen und gleich zusammengesetzten nicht identisch, sondern isomer zu sein.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_4O_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_3, HK_2$
$C_5H_5K_2O_5$	—	86,30
Chlor	13,88	13,70
		100,00.

Das neutrale *Baryumsalz* scheidet sich bei der Darstellung der Säure als Krystallpulver ab, wenn die Flüssigkeit vor Behandlung mit Schwefelwasserstoff längere Zeit steht. Man kann es auch durch Fällung aus dem Ammoniumsalz, oder durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser erhalten, wobei es nach längerem Stehen krystallisirt. Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem leichter, krystallisirt aber nur theilweise wieder unverändert aus der Lösung, welche dann Chlorbaryum enthält. Es krystallisirt in mikroscopischen monoklinoëdrischen Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser, welches nur theilweise und allmälig in gelinder Wärme oder im luftverdünnten Raume entfernt werden kann, wobei die Krystalle zu einem weifsen Pulver verwittern.

0,4620 Grm. des bei 40° getrockneten Salzes lieferten bei der Analyse des Glührückstandes 0,3028 schwefelsaures Baryum, 0,1850 Chlorsilber und 0,0008 Silber; 0,3976 Grm. desselben gaben durch Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,2427 Kohlensäure und 0,0842 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_4O_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_3, HBa_2 + (OH_2)_2$
Kohlenstoff	16,64	16,97
Wasserstoff	2,35	2,55
Chlor	9,96	10,04
Baryum	38,53	38,76
Sauerstoff	—	31,68
		100,00.

Sättigt man die kalte Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryum, so erhält man ein sauer reagirendes, leicht lösliches Salz, welches leichter durch Neutralisation der

einen Hälfte der Säure mit Barytwasser und Zumischen der zweiten Hälfte rein erhalten wird. Die Lösung desselben trocknet zu einer leicht löslichen gummiähnlichen Masse ein, die allmälig krystallinisch wird.

Chlorcitramalsaures Blei ist ein amorphes leichtes weifses Pulver, welches als voluminöser Niederschlag aus der Lösung des neutralen Kaliumsalzes durch essigsaures Blei gefällt wird. Es ist leicht löslich in der Säure.

0,3560 Grm. des im luftverdünnten Raume getrockneten Salzes gaben im zugeschmolzenen Rohre bei Gegenwart von salpetersaurem Silber mit Salpetersäure zersetzt 0,1312 Chlorsilber, 0,0015 Silber und 0,2768 schwefelsaures Blei; 0,4520 Grm. desselben mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,2549 Kohlensäure und 0,0589 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_4O_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_3$, HPb_2
Kohlenstoff	15,38	15,47
Wasserstoff	1,45	1,29
Chlor	9,25	9,15
Blei	53,15	53,47
Sauerstoff	—	20,62
		100,00.

Das *Silbersalz* wird aus der Lösung eines neutralen Salzes als weifser sehr voluminöser Niederschlag gefällt, der sich am Lichte rasch färbt und in gelinder Wärme sehr schnell in ein braunes Gemenge von Chlorsilber und metallischem Silber übergeht.

Additionen von Wasserstoffsuperoxyd. — Die Versuche zur Nachweisung dieser Reaction sind mit sehr grofsen Schwierigkeiten verbunden. Auf Aethylen und seine Homologen wirkt Wasserstoffsuperoxyd nur dann ein, wenn es in höchster möglicher Concentration angewandt wird und auch dann nur sehr langsam.

Aus diesen Gründen ist die Gegenwart von erheblichen Mengen Säure nöthig, um eine zu rasche Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes zu verhindern; ich habe bisher Chlorwasserstoffsäure angewandt, durch deren Gegenwart aber die Bildung von Aethylenchlorür *) und besonders Aethylenchlorhydrat bedingt wird; letzteres entsteht ohne Zweifel durch Einwirkung der Salzsäure auf schon gebildeten Aethylenalkohol. Aethylenalkohol habe ich nur in verhältnifsmäfsig sehr kleinen Mengen, aber doch sicher nachweisbar erhalten.

Die Untersuchung hierüber und über das Verhalten von Wasserstoffsuperoxyd gegen andere Körper wird fortgesetzt.

Zur Aufnahme der im Vorliegenden mitgetheilten Versuche wurde ich veranlafst durch eine Ansicht, welche mich schon seit mehreren Jahren bei allgemeinen Betrachtungen der organischen Chemie geleitet hat, und zu deren Veröffentlichung es mir bisher an Gelegenheit fehlte. Nämlich über die wahrscheinliche Ursache der Homologie, über die Grenze organischer Verbindungen und über den Zusammenhang der beiden jetzt getrennt betrachteten Gruppen, der s. g. Fettkörper und aromatischen Körper.

Die Homologie scheint in folgender Weise eine den bekannten Thatsachen am Besten entsprechende Erklärung zu

---

*) Wasserstoffsuperoxyd entwickelt mit concentrirter Salzsäure Chlorgas, wie schon Lenfsen gefunden hat (Journ. f. pract. Chemie LXXXI, 276), ich habe mich aber überzeugt, dafs die von mir angewandte, Wasserstoffsuperoxyd haltende Flüssigkeit weder freies Chlor enthielt, noch solches bei gewöhnlicher Temperatur entwickelte, was erst eintrat, wenn sie erwärmt oder mit concentrirter Salzsäure versetzt wurde. Da sie aber reichlich freie Salzsäure enthielt, so war die Gegenwart von unterchloriger Säure ausgeschlossen.

finden, wobei ich mich auf Kohlenwasserstoffe oder noch Sauerstoff enthaltende Körper beschränken kann. Der vieratomige Kohlenstoff bildet Verbindungen mit 4 At. H oder deren Aequivalent als äufserste Grenze und nur durch gleichzeitigen Zutritt anderer mehratomiger Körper kann diese überschritten werden, welche Beziehungen bekanntlich schon früher von Kekulé*) hervorgehoben sind, z. B.

$$CHHHH,\quad CHHH,O,H,\quad CHO,O,H,\quad CO,O_2,H_2.$$

Eine oder mehrere der vier chemischen Einheiten kann aber auch ersetzt werden durch andere organische Atomgruppen derselben Grenzreihe, dieses sich mehrfach wiederholen und so z. B. entstehen **) :

	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}
1.	$CH_3[CH_3]$	$CH_2[CH_2]$
	$CH_3[CH_2(CH_3)]$	$CH_2[CH(CH_3)]$
	$CH_3[CH_2(CH_2, CH_3)]$	$CH_2[CH(CH_2, CH_3)]$.

Da aber die Körper der ersten homologen Reihe das äufserste Grenzverhältnifs, CH_4, nur in ihrem Anfangsgliede erreichen, so müssen sie fähig sein, noch so viele chemische Einheiten an Wasserstoff oder anderen Elementen zu binden, bis dieser Sättigungsgrad der chemischen Anziehung des Kohlenstoffs erreicht ist, aber in dem Mafse, als diefs geschieht, in so viele einfache Verbindungen der Grenzreihe CH_4 zerfallen, als sie ihrem Kohlenstoffgehalt nach bilden können. —

---

*) Dessen Lehrbuch der organischen Chemie, S. 161.

**) Danach müfsten die so entstehenden s. g. freien Alkoholradicale mit ihren Isomeren, den Hydrüren, identisch sein, was bekanntlich nicht, oder doch nicht immer der Fall ist. Sie müfsten aber wenigstens durch einfache Reactionen in Verbindungen übergeführt werden können, die mit denen aus den Hydrüren erhaltenen identisch wären. Die Synthese des Amylens von Wurtz (Compt. rend. LIV, 387; diese Annalen CXXIII, 202) und die desselben und des Propylens von Rieth und Beilstein (diese Annalen CXXIV, 242) können als Belege für die Zulässigkeit meiner Ansicht angesehen werden.

Die Verbindungen C_nH_{2n} stehen dem Grenzverhältnifs CH_4 noch ferner, sie müssen daher auch mehr geneigt sein, directe Verbindungen einzugehen, und werden dabei zunächst das ihrem Kohlenstoffgehalte correspondirende Glied der stabileren Grenzreihe C_nH_{2n+2} erreichen *); die hierher gehörigen Kohlenwasserstoffe verhalten sich daher als s. g. zweiatomige Radicale :

$$\left.\begin{matrix} C_nH_{2n} \\ Br_2 \end{matrix}\right\}, \qquad C_nH_{2n}, O, \qquad C_nH_{2n}, O_2, H_2.$$

Wird in einem Kohlenwasserstoffe dieser Reihe 1 At. H durch Cl ersetzt, so entstehen Körper, die sich als Chloride u. s. w. s. g. einatomiger Radicale verhalten. Diese gehören aber immer noch dem Verhältnifs C_nH_{2n} an, und können daher leicht noch zwei- oder bei gleichzeitigem Antritt eines mehräquivalentigen Körpers im Verhältnifs des Aequivalentes desselben mehr chemische Einheiten binden; daher erscheinen die in diesen letzteren Fällen entstehenden Verbindungen als solche von s. g. mehratomigem, hier dreiatomigem Radicale, z. B.

C_nH_{2n} : $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$, C_3H_5, O, H, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}O$.

C_nH_{2n+2} : $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}O$, H, C_3H_5, O_3, H_3.

In der Reihe der möglichen Verbindungen abwärts steigend kann man sich nun die Zusammensetzung derselben immer in derselben Weise vorstellen :

---

*) Ich mache hier darauf aufmerksam, daſs schon von Mendelejef eine Betrachtung über die *Grenzen organischer Verbindungen* in ähnlicher Weise zur Erklärung der damals bekannten Additionen von Chlor, Wasserstoff u. s. w. benutzt ist; vgl. Mélanges physiques et chimiques tirés du Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg, T. V, 37. Mendelejef giebt darin die Formel C_nX_{2n+2} als äufserste Grenze organischer Verbindungen, worin x aufser H, Cl u. s. w. auch die Gruppe des Wasserrestes OH, äquivalent 1 At. H, gesetzt ist.

2. $\overbrace{\text{C}_n\text{H}_{2n-2}}$. $\overbrace{\text{C}_n\text{H}_{2n-6}}$

$\overbrace{\text{CH}[\text{CH}]}$. $\overbrace{\text{CH}[\text{C}(\text{CH}, \text{CH}, \text{CH}, \text{CH}_3)]}$

$\text{CH}[\text{C}(\text{CH}_3)]$.

Da diese Verbindungen von dem höchsten Sättigungsgrad des Kohlenstoffs noch weiter entfernt sind, so müssen sie auch mit gröfserer Energie die zur Erreichung des stabileren Grenzverhältnisses $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ nöthigen chemischen Einheiten zu binden fähig sein; sie können diefs auf einmal oder successiv thun, und es müssen dabei in der oben angedeuteten Weise Verbindungen von scheinbar ein- oder mehratomigen Radicalen entstehen. Die unter 2. gegebenen Formeln zeigen, dafs ich der Ansicht bin, es bestehe unter den beiden grofsen Körperklassen keine wesentliche Verschiedenheit, aufser solchen, die durch den relativ höheren Kohlenstoffgehalt der aromatischen Körper erklärlich sind; und dafs ferner der Zwischenraum zwischen der wasserstoffärmsten bis jetzt bekannten Gruppe der Fettkörper, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, und den aromatischen Körpern mit der Zeit ausgefüllt werden wird, und so die organische Chemie durch eine grofse Gruppe von Kohlenwasserstoffen mit absteigendem Wasserstoffgehalte repräsentirt werden kann :

$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$		
C_nH_{2n}	C_3H_6	C_6H_{12}
$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	C_3H_4	C_6H_{10}
.	.	.
.	.	.
.	.	.
$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$		C_6H_6
.		.
.		.

Diese Ausfüllung der noch fehlenden Glieder der organischen Chemie wird schon nach den bis jetzt bekannten Methoden zum Theil möglich sein. Wenn sie aber überhaupt möglich ist und meine im Vorigen gemachten Voraussetzungen richtig sind, so mufs die Addition von Wasserstoffsuperoxyd

oder besonders die von Unterchlorigsäurehydrat ein ausgezeichnetes Mittel hierzu geben. So z. B. würden durch Addition von Wasserstoffsuperoxyd, n Mol. = n (Θ_2H_2), und darauf folgende Reduction durch Jodwasserstoff nach der von Lautemann aufgefundenen Reaction die folgenden Körper entstehen :

		$C_6H_6 = C_nH_{2n-6}$
n = 1	C_6H_6, Θ_2, H_2	$\left.\begin{matrix}C_6H_7\\J\end{matrix}\right\} = C_nH_{2n-4}$
n = 2	C_6H_6, Θ_4, H_4	$\left.\begin{matrix}C_6H_9\\J\end{matrix}\right\} = C_nH_{2n-2}$
n = 3	C_6H_6, Θ_6, H_6	$\left.\begin{matrix}C_6H_{11}\\J\end{matrix}\right\} = C_nH_{2n}$.

Ferner würden durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat, n Mol. = n (ClΘH), und darauf folgende Wegnahme des Chloratomes durch Antritt entweder von 1 Mol. Wasserstoff oder von 1 Mol. Wasser, Reaction von R. Hoffmann, in beiden Fällen als Chlorwasserstoff folgende Verbindungen entstehen :

n = 1	$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta, H$	C_6H_7, Θ, H	$C_6H_6, \Theta_2, H_2 = \Theta_x, C_nH_{2n-6}$
n = 2	$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\Cl_2\end{matrix}\right\}\Theta_2, H_2$	C_6H_8, Θ_2, H_2	$C_6H_6, \Theta_4, H_4 = \Theta_x, C_nH_{2n-2}$
n = 3	$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\Cl_3\end{matrix}\right\}\Theta_3, H_3$	C_6H_9, Θ_3, H_3	$C_6H_6, \Theta_6, H_6 = \Theta_x, C_nH_{2n}$
n = 4	$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\Cl_4\end{matrix}\right\}\Theta_4, H_4$	C_6H_{10}, Θ_4, H_4	$C_6H_6, \Theta_8, H_8 = \Theta_x, C_nH_{2n+2}$.

Heidelberg, im Februar 1863.

Nachschrift.

Eine dieser Tage erschienene Abhandlung von Wurtz*) veranlafst mich, dem Vorhergehenden noch die folgende Mit-

*) Compt. rend. LVI, 854.

theilung anzuschliefsen. Von der oben ausgesprochenen Theorie über die Homologie ausgehend, habe ich schon vor zwei Jahren zu beweisen gesucht, dafs die s. g. freien Alkoholradicale C_nH_{2n+2}, wenn sie chemischen Reactionen unterworfen werden, dabei dieselben Producte liefern, wie die mit ihnen isomeren Hydrüre. Es müfste dann z. B. das Aethyl Verbindungen der Butylgruppe geben. Die Versuche darüber habe ich im Frühjahr 1861 gemeinschaftlich mit Herrn Herm. Lisenko angestellt. Wir füllten in Flaschen mit verengten Hälsern, die schon eine Glaskugel mit überschüssigem Brom enthielten, Aethylgas, das durch Waschen mit rauchender Schwefelsäure möglichst von Aethylen befreit war, und erhitzten dieselben nach dem Zuschmelzen und Zertrümmern der das Brom enthaltenden Glaskugel einige Stunden auf 100°. Hierüber war durch die Untersuchung von Frankland nur bekannt, dafs Chlor oder Brom auf Aethylgas im Lichte oder bei gelinder Wärme einwirke und Chlor eine farblose Flüssigkeit erzeuge. Die Producte der Reaction sind Bromwasserstoff und eine nach dem Waschen mit kohlensaurem Natron farblose, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von schwachem Geruche nach Aethylenbromür. Besondere Umstände verhinderten uns, die Versuche über diese neue Substanz damals fortzusetzen, von der wir erst erhebliche Mengen darzustellen wünschten, um ihre Identität mit dem *Butylenbromür* näher zu prüfen; seit einiger Zeit sind Versuche darüber in meinem Laboratorium wieder aufgenommen. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit stimmt meinen Analysen zufolge sehr gut mit der Formel $C_4H_8Br_2$ des Butylenbromürs überein; sie destillirt vollständig und ohne Zersetzung zwischen 155 und 162° über, Butylenbromür siedet nach Wurtz bei 158°; bei einem Versuche, ihre Dampfdichte zu bestimmen, zersetzte sich ihr Dampf bei

etwa 200° in Bromwasserstoff und eine die Gefäfswand bekleidende kohlige Substanz. Es ist hiernach kaum zweifelhaft, dafs die Substanz Butylenbromür ist, und somit aus Aethylgas wirklich eine Verbindung der Butylgruppe entstanden ist; eben so wird höchst wahrscheinlich bei Anwendung von weniger Brom Butylbromür, C_4H_9Br, oder ein Isomeres gebildet werden. Die Substanz ist entstanden nach der Gleichung:

$$C_4H_{10} + Br_4 = C_4H_8Br_2 + (BrH)_2.$$

In ähnlicher Weise werden aus anderen freien Alkoholradicalen C_nH_{2n+2} Verbindungen der ihnen im Kohlenstoffgehalt gleichen Alkoholgruppe erhalten werden können. So wie indessen die freien Radicale C_nH_{2n+2} nur isomer sind mit den Hydrüren derselben Formel, so werden die daraus zunächst entstehenden Producte oft, vielleicht immer, auch nicht in allen Eigenschaften mit denen identisch sein, die aus den Hydrüren erhalten wurden. Sollten diese beiden Körperklassen, die aus den Alkoholradicalen und die aus den Hydrüren, sich gegen Reagentien wesentlich verschieden verhalten, so würde dann allerdings die Annahme gestattet sein, dafs die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome z. B. im Butylenbromür *anders gruppirt* seien, als in der Verbindung $C_4H_8Br_2$ aus Aethyl. Viel wahrscheinlicher scheint mir indessen, dafs z. B. diese beiden Verbindungen, wenn sie nicht schon identisch sind, doch bei Behandlung mit demselben Reagens nach gleicher Reaction identische Producte liefern werden; obgleich die Reactionen vielleicht unter etwas verschiedenen Umständen, Temperatur u. s. w., vor sich gehen. In diesem letzteren Falle würden das Butylenbromür und die Verbindung $C_4H_8Br_2$ aus Aethyl nur physikalisch verschieden aber chemisch identisch sein. Denselben Unterschied zwischen Isomerie, die nur in physikalischen Eigenschaften und

solcher, die in chemischen Eigenschaften begründet ist, dürfen wir gewifs in vielen schon bekannten Fällen machen; z. B. sind als bestimmt nur physikalische Isomerieen anzusehen Dreifach-Bromallyl und Tribromhydrin, $C_6H_5Br_3$; eine grofse Zahl der durch verschiedene Einwirkung auf das polarisirte Licht ausgezeichneten Körper, z. B. die beiden von Pasteur nachgewiesenen Modificationen des Amylalkohols, die Weinsäuren, die Aepfelsäuren, die isomeren Kohlenwasstoffe $C_{10}H_{16}$. Da wir die chemischen Formeln auf die chemischen Reactionen der Körper stützen, so können wir bei den physikalischen Isomerieen auch unmöglich eine Verschiedenheit der Lagerung der Atome im Molecul annehmen, selbst dann nicht, wenn sich eine solche aus der *Entstehung* der Körper herleiten liefse. Die Verschiedenheit dieser Körper ist vielmehr wahrscheinlich durch eine *verschiedene Aggregation ihrer zusammengesetzten Molecule* bedingt, worauf ja auch ihr verschiedenes spec. Gewicht im festen oder flüssigen Zustande, ihr verschiedenes Verhalten gegen polarisirtes Licht u. s. w. hindeuten, und vielleicht ist gerade das optische Verhalten solcher Körper dazu berufen, einen Aufschlufs über die Ursache ihrer Isomerie, über die Art der Anordnung ihrer *Molecule* zu geben. — Diejenigen Fälle von Isomerie, bei denen sich eine wirkliche Verschiedenheit des chemischen Verhaltens nachweisen läfst, müssen der Metamerie beigezählt werden.

Heidelberg, den 21. März 1863.

Ueber desoxydirtes Benzoïn, ein Product der Einwirkung des Wasserstoffs auf Benzoïn;

von *N. Zinin* *).

In meiner Notiz über die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen **) habe ich erwähnt, dafs bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzoïn ein besonderer Körper entsteht. Zu dem dort über die Darstellungsweise und die Eigenschaften dieses Körpers bereits Angeführten habe ich noch Folgendes hinzuzufügen.

Nimmt man zur Darstellung des Körpers ein durch Umkrystallisiren, oder besser durch Destillation und nachherige Krystallisation aus Alkohol vollkommen gereinigtes Benzoïn, so ist dem Hauptproducte der Reaction nur eine geringe Menge von einem ölartigen, beifsend aber nicht stark riechenden Körper beigemengt. Diese Beimengung läfst sich wohl durch Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol von dem Hauptproducte absondern, es gelingt diefs jedoch nicht leicht. Das Hauptproduct destillirt zwar leichter als Benzoïn über, es wird aber dennoch eine kleine Quantität desselben bei jeder Destillation zersetzt. Hat man das durch Umkrystallisiren ganz gereinigte Product in kleinen Portionen der Destillation unterworfen, so enthält doch das Ueberdestillirte eine Beimengung von einem ölartigen Körper, welcher durch Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol sich leichter absondern läfst, als der früher erwähnte, bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Benzoïn mit dem Hauptproducte sich bildende ölartige Körper.

*) Aus d. Bulletin de l'Academie des sciences de St.-Pétersbourg V, 529.

**) Diese Annalen CXIX, 179.

Das gut gereinigte, umdestillirte Product ist weifs von Farbe; in Haarröhrchen schmilzt es bei 45° C., in grofsen Massen aber bei einer bedeutend höheren Temperatur. Wenn man in den geschmolzenen Körper ein Thermometer einsenkt, so zeigen sich schon bei + 55° C. Krystalle an den Wänden des Gefäfses, welche die geschmolzene Masse durchziehen, und bei + 53° C. ist die ganze Masse erstarrt. Geschmolzen stellt der Körper eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit dar, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen, vollkommen weifsen Masse erstarrt; aus einer ziemlich grofsen Quantität durch langsames Erkalten gebildet zeigt diese eine breitblätterige Structur. Der Körper löst sich leicht in Aether und in kaltem Alkohol; beim Kochen löst ihn sogar Weingeist von 72 pC. fast in jeder Quantität auf. Auch kochendes Wasser löst ihn ein wenig; wenn man eine Auflösung des Körpers in schwachem Weingeiste bis zum vollständigen Entweichen des Alkohols kocht, so wird der gröfste Theil des aufgelösten Körpers in Form eines Oeles ausgeschieden, und in der kochenden wässerigen Flüssigkeit bleibt der Rest aufgelöst, scheidet sich aber beim Erkalten vollständig in dünnen, flachen, der Benzoësäure ähnlichen Nadeln, oder in dünnen, ziemlich breiten Blättern aus.

Nach einigen Analysen, welche mit einem unüberdestillirten und, wie ich mich später überzeugte, nicht hinreichend durch Umkrystallisiren gereinigten Körper unternommen worden waren, schien es mir, als ob der Körper in seiner Zusammensetzung sich von Benzoïn durch einen gröfseren Gehalt an Wasserstoff unterscheide, in der That aber erwies es sich anders. Neue Analysen, ausgeführt mit destillirtem, ganz weifsem, nach dem Schmelzen zu einer vollkommen weifsen Masse erstarrenden Körper, aus dessen alkoholischer Auflösung sich ganz einförmige, weder bei gewöhnlicher

Temperatur noch beim Schmelzen einen Geruch verbreitende Krystalle bildeten, führten zu folgenden Resultaten.

0,414 Grm. des geschmolzenen und unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure erkalteten Körpers gaben 1,300 Kohlensäure und 0,230 Wasser; diefs entspricht 85,63 pC. Kohlenstoff und 6,17 pC. Wasserstoff.

0,417 Grm. des Körpers von einer neu dargestellten Portion gaben 1,493 Kohlensäure und 0,270 Wasser, was 85,54 pC. Kohlenstoff und 6,30 pC. Wasserstoff entspricht.

0,362 Grm. des undestillirten, aber durch Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol möglichst gereinigten Körpers gaben 1,136 Kohlensäure und 0,209 Wasser, was 85,58 pC. Kohlenstoff und 6,41 pC. Wasserstoff entspricht.

Aus allen diesen Analysen läfst sich die Formel $C_{14}H_{12}O$ berechnen :

	berechnet		gefunden		
C_{14}	168	85,71	85,63	85,54	85,58
H_{12}	12	6,12	6,17	6,30	6,41
O	16	8,17	8,20	8,16	8,01
	196	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dieser Zusammensetzung nach kann man also den Körper desoxydirtes Benzoïn nennen. Wässerige und weingeistige Lösungen von Aetzkali verändern dasselbe nicht; beim Kochen mit Kalitinctur bis die Lösung sich in zwei Schichten theilt und nachherigem Vermischen derselben mit Wasser findet man, dafs der angewendete Körper sowohl in der Qualität als auch in der Quantität unverändert geblieben ist.

Eine Auflösung des Körpers in Chlorbenzoyl (4 Th. des ersteren auf 3 Th. des letzteren) gab auch in der Kälte keine Krystalle. Beim Behandeln des flüssigen Productes mit weingeistiger Kalilösung erhält man das unveränderte desoxydirte Benzoïn in der zum Versuche genommenen Quantität.

Brom wirkt leicht auf das desoxydirte Benzoïn. Beim allmäligen Zusatze von Brom zu dem geschmolzenen Körper entsteht durch jeden Tropfen Brom ein starkes Aufkochen

in Folge des Entweichens der sich bildenden Bromwasserstoffsäure; eine besonders starke Erhöhung der Temperatur wurde hierbei nicht beobachtet. Eine Zeit lang bleibt der Körper flüssig; plötzlich aber, bei einem neuen Zusatze von Brom, schäumt das Gemisch stark auf und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, ohne dafs die Temperatur dabei fällt. Diese Masse befreit man von dem im Ueberschusse hinzugesetzten Brom und von dem in der Reaction sich gebildet habenden Bromwasserstoffe durch ein gelindes Erwärmen, wobei jedoch die Erhöhung der Temperatur bis zum Schmelzen der Masse zu vermeiden ist. Aus zwei Theilen desoxydirten Benzoïns bekommt man etwas mehr als $3^1/_2$ Th. von dem festen, bromhaltigen Producte; dieses ist von schwach gelblicher Farbe, behandelt man es aber zuerst mit einer kleinen Quantität Aether und dann mit kaltem Alkohol, so erhält man ungefähr drei Theile davon in vollkommen weifsem Zustande, und aus der gelb gefärbten ätherisch-weingeistigen Waschflüssigkeit setzen sich weifse rhombische Prismen ab. Ein Theil des bromhaltigen Körpers löst sich in 8 Th. kochenden Alkohols von 85 pC. auf, und die Lösung ist gelb, selbst wenn der angewendete Körper ganz farblos war; beim Erkalten der heifsen Lösung werden über $^9/_{10}$ des aufgelösten in Form von weifsen rhombischen Prismen ausgeschieden. In kaltem Aether löst sich der Körper bedeutend leichter als in kaltem Alkohol, in Wasser ist er aber unlöslich. In Haarröhrchen schmilzt er bei 87° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, bei unbedeutender Ueberhitzung aber wird er leicht braun und riecht nach Brom; bei der Destillation entweicht viel Bromdampf und der Körper wird gröfstentheils zersetzt.

Vermischt man eine alkoholische Auflösung des bromhaltigen Körpers mit einer ebenfalls alkoholischen Auflösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich Bromsilber aus,

und aus der gelb gewordenen Flüssigkeit krystallisirt reines Benzil.

Die Kalitinctur zersetzt den bromhaltigen Körper leicht bei schwachem Erwärmen und noch leichter beim Kochen, wobei die Auflösung vom Anfang bis zum Ende der Reaction gelblich gefärbt bleibt; wird der bromhaltige Körper in hinreichender Menge genommen, so nimmt die Lösung eine saure Reaction an. Beim Vermischen derselben mit Wasser schlägt sich ein ölartiger Körper nieder, welcher den Geruch und alle übrigen Eigenschaften des Bittermandelöls besitzt; in der wässerigen Flüssigkeit bleibt das Kalisalz der Benzoësäure gelöst.

Beim Erwärmen mit ziemlich starker Salpetersäure (1,40) schmilzt der bromhaltige Körper zu einer braunen Flüssigkeit, schäumt unter Entwickelung brauner Dämpfe stark auf und wandelt sich endlich bei anhaltendem Kochen in reines, gelbes Benzil um.

0,787 Grm. des bromhaltigen Körpers gaben 0,821 Bromsilber, entsprechend 44,38 pC. Brom; die Formel $C_{14}H_{10}OBr_2$ verlangt 45,19 pC. Brom. Dieser bromhaltige Körper entspricht seiner Zusammensetzung und seinen Reactionen zufolge dem durch die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Benzil erhaltenen Chlorbenzil; durch die Einwirkung von Brom auf eine Auflösung von Benzil und Phosphor in Schwefelkohlenstoff wurde aber ein gleicher Körper nicht erhalten, sondern es blieb die ganze Quantität des Benzils unverändert.

Chlor scheint auf desoxydirtes Benzoïn nicht so stark einzuwirken wie Brom. Das erhaltene Product, welches sich nicht leicht von dem unverändert gebliebenen desoxydirten Benzoïn befreien läfst, ist schon dem äufseren Ansehen nach dem Chlorbenzil nicht ähnlich; es unterscheidet sich von demselben aber auch durch seine Reaction mit Kalitinctur, in

welcher es sich ähnlich wie des Benzoïn mit veilchenblauer Farbe löst. Eine solche Auflösung entfärbt sich beim Kochen und Schütteln in Berührung mit der Luft und enthält dann eine Säure, welche mit Schwefelsäure die Reaction der Benzilsäure zeigt, dem äufseren Ansehen nach aber der Benzoësäure ähnelt.

Der gechlorte Körper scheidet beim Erhitzen mit einer weingeistigen Auflösung von salpetersaurem Silber Chlorsilber aus; diese Zersetzung geht aber nicht leicht vor sich.

Das Product der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf desoxydirtes Benzoïn ist ein ölartiger, in Wasser unlöslicher, in Weingeist und Aether aber leicht löslicher Körper.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf desoxydirtes Benzoïn bilden sich zwei Körper, ein farbloser, in kochendem Wasser löslicher, und ein gelber, darin unlöslicher. Der erstere ist, was seine Reactionen, die Eigenschaften seines Ammoniaksalzes, sowie die Eigenschaften und die Analyse seines Silbersalzes anbetrifft, Mononitrobenzoësäure; 0,316 Grm. des gut krystallisirten Silbersalzes hinterliefsen nach dem Verbrennen 0,1250 Silber, die Formel $C_7H_4NO_2AgO_2$ verlangt aber 0,1245 Silber. In Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser differiren jedoch die beiden Säuren sehr wesentlich; die aus 0,750 Grm. des reinen Ammoniaksalzes meiner Säure durch Salpetersäure ausgeschiedenen Säuren erforderten 96,000 Grm. kochendes Wasser zu ihrer Auflösung, und beim Erkalten bis + 17° C. schieden sich 0,600 Grm. Säure aus. Demzufolge enthielt die Lösung beim Kochpunkte einen Theil Säure auf beinahe 140 Th. Wasser, bei 17° C. aber einen Theil auf 1200 Th., während z. B. bei Gerhardt angegeben ist, dafs die Mononitrobenzoësäure in 10 Theilen kochendem und in 400 Theilen Wasser von + 10° C. löslich sei; auch schmilzt letztere in kochendem Wasser, während meine Säure darin nicht schmilzt.

Der gelbe in Wasser unlösliche Körper erwies sich als nitrirtes Benzoïn, und es gelang mir, denselben auch aus reinem Benzoïn durch directe Einwirkung von Salpetersäure darzustellen. Diesen Körper werde ich bald genauer beschreiben.

Darstellung des salpetersauren Aethyls; nach *J. Persoz* *).

Salpetersaures Aethyl läfst sich nach J. Persoz, auch ohne Anwendung von Harnstoff, in folgender Weise darstellen. Von Schwefelsäure, Chlor und Salzen vollkommen freie, höchst concentrirte Salpetersäure wird sorgfältigst von Untersalpetersäure befreit, indem man trockene Luft durch die auf 35 bis 40° erwärmte Säure leitet, bis diese ganz farblos geworden ist. 2 Th. dieser Säure werden in einen von einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgebenen Platintiegel gebracht, und nachdem die Säure die niedrige Temperatur der Kältemischung angenommen hat, wird 1 Th. reiner wasserfreier Alkohol tropfenweise mittelst einer sehr dünn ausgezogenen Pipette unter stetem Umrühren beigemischt; dann wird, um die überschüssige Säure ohne Wärmeentwickelung zu verdünnen, ein Stück Eis zugesetzt und zuletzt aus dem gesammelten Product mehrerer solcher Operationen (für jede wurden 20 Grm. Salpetersäure angewandt; der Platintiegel fafste etwa 100 CC.) das salpetersaure Aethyl in gewöhnlicher Weise abgeschieden, gewaschen und gereinigt. Entwickeln sich bei einer Operation, in Folge zu raschen Zusatzes des

*) Compt. rend. LV, 571.

Alkohols, salpetrige Dämpfe, so ist sie sogleich durch Eintragen eines Stückes Eis zu unterbrechen, um das schon gebildete salpetersaure Aethyl zu retten.

Studien zur Geschichte der Pyrotraubensäure;

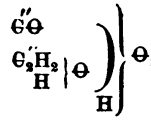
von *Johannes Wislicenus.*

Die Molecularformel der Pyrotraubensäure unterscheidet sich von der der Milchsäure durch einen Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff; Kohlenstoff- und Sauerstoffatome sind in beiden in gleicher Zahl enthalten — beide sind einbasische Säuren :

Pyrotraubensäure	Milchsäure
$C_3H_4O_3$	$C_3H_6O_3$.

Der Gedanke liegt nicht fern, dafs genannte Säuren vielleicht in naher Beziehung zu einander stehen mögen. Es ist von vornherein nicht unwahrscheinlich, dafs sich die erstere durch das in neuester Zeit häufig mit Erfolg angewendete Verfahren der Wasserstoffaddition durch Natriumamalgam und Wasser in Milchsäure werde verwandeln lassen. Geschieht dieses wirklich, so mufs aber weiter vermuthet werden, dafs die Constitution der Pyrotraubensäure eine ähnliche wie die der Milchsäure sei, dafs also ihre rationelle Formel analog der von mir für die Milchsäure angedeuteten *) :

*) Diese Annalen CXXV, 46.

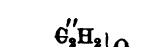


oder nach Kolbe's Anschauung:

$$HO.\left(C_4\left|\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],\ O$$

zu schreiben sein wird.

Die Pyrotraubensäure würde dadurch zur Acrylsäure in dasselbe Verhältnifs treten, in welchem die Milchsäure zur Propionsäure steht. Durch die Einwirkung von Jodwasserstoff könnte sie sich also möglicherweise in Acrylsäure verwandeln lassen. Ferner würde das in dem unvollkommenen Molecul



stehende extraradicale Wasserstoffatom leicht durch negative Radicale vertretbar sein u. s. w. — kurz, die Pyrotraubensäure müfste die ausgedehntesten Analogieen mit der Milchsäure erkennen lassen.

Im Falle gelingender Umwandlung zu Milchsäure wäre ferner die Addition von zwei Halogenatomen, wie Kekulé sie in seinen wichtigen Arbeiten „Untersuchungen über organische Säuren" *) mehrfach ausgeführt hat, — also die Entstehung z. B. einer Dibrommilchsäure denkbar, welche weiterhin durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd in eine neue, einbasische Säure von der Formel $C_3H_6O_5$ wird übergeführt werden können.

Ich habe in Folge dieser Vermuthungen eine Reihe von Versuchen begonnen, deren erste Resultate ich in Nachstehendem zur Mittheilung bringe.

---

*) Diese Annalen, Supplementband I, 129 u. 338 und II, 85.

1. *Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Pyrotraubensäure.*

Verdünnt man frisch dargestellte, durch öfters wiederholte Rectification vollständig gereinigte Pyrotraubensäure mit Wasser und setzt Natriumamalgam in geringem Ueberschusse (d. h. etwas mehr als zwei Atome Natrium auf ein Molecul der Säure) hinzu, so tritt anfangs eine geringe Wasserstoffentwickelung ein, welche trotz bemerkbarer Erwärmung bald ganz aufhört und sich erst am Schlusse des Processes von Neuem einstellt.

Die auf solche Weise entstandene, stark alkalische, wässerige Lösung wurde mit Salzsäure im Ueberschufs versetzt, das Ganze im Wasserbade zu möglichster Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether erschöpft. Die saure ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten eine syrupdicke Säure; reines Chlornatrium war ungelöst geblieben.

Diese Säure war gewöhnliche Milchsäure, welche von noch anhängenden Spuren von Chlorwasserstoff durch Schütteln ihrer Lösung mit Silbercarbonat befreit, durch Schwefelwasserstoff entsilbert und darauf von Neuem zur Syrupdicke verdunstet wurde. Sie gab beim Neutralisiren mit den Alkalicarbonaten amorphe, stark hygroscopische, in Alkohol leicht lösliche Salze, destillirte mit den Wasserdämpfen merklich über und verwandelte sich beim Erhitzen auf 130° in eine mit sogenannter wasserfreier Milchsäure in allen Eigenschaften übereinstimmende Masse. Zum vollkommenen Nachweise ihrer Identität mit gewöhnlicher Milchsäure diente das Zinksalz. Die heifs filtrirte, durch Kochen einer mäfsig concentrirten Säurelösung mit Zinkcarbonat dargestellte Lösung desselben setzte beim Erkalten schneeweifse, in kaltem Wasser schwer, in absolutem Alkohol nicht lösliche Krystallkrusten ab, deren Individuen unter dem Mikroscop alle Formen des

Zinklactates erkennen liefsen. Sie brauchten nicht noch einmal umkrystallisirt zu werden, gaben vielmehr sogleich bei der Analyse Resultate, welche zur Zusammensetzung des Zinklactates vollkommen stimmen. Bei 100° verlor das Salz sein Krystallwasser schnell und vollständig, bei 150° wurde es noch nicht gefärbt.

I. 0,2873 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 100 bis 110° an Gewicht 0,0523 Grm.

II. Die restirenden 0,2350 Grm. trockenen Salzes hinterliefsen bei vorsichtigem Verbrennen 0,0786 Grm. Zinkoxyd (0,063074 Grm. Zink).

III. 0,6035 Grm. lufttrockener Krystalle verloren beim Trocknen 0,1102 Grm. Wasser.

IV. 0,2188 Grm. gaben beim Verbrennen 0,0814 Grm. Wasser (0,009044 Grm. Wasserstoff) und 0,2394 Grm. Kohlensäure (0,065291 Grm. Kohlenstoff).

Die aus obigen Ergebnissen abgeleiteten Procentzahlen stellen sich zu den berechneten folgendermafsen :

lufttrockenes Salz :

		gefunden	
	berechnet	I.	III.
$2\,C_3H_5ZnO_3$	81,82	81,80	81,74
$3\,H_2O$	18,18	18,20	12,26

trockenes Salz :

	berechnet		gefunden	
			II.	IV.
C_6	36	29,63	—	29,84
H_5	5	4,11	—	4,13
Zn	32,5	26,75	26,84	—
O_6	48	39,51	—	—
	121,5	100,00.		

Das Salz löste sich bei 10° in 55,97 Theilen Wasser. Die Mutterlauge jener ersten Krystallisation gab noch viel, gegen Ende etwas gelblich gefärbten Zinklactates — nichts anderes. Es geht daraus hervor, das *gewöhnliche Milch-*

säure das *einzige* Product der Einwirkung nascirenden Wasserstoffes auf Pyrotraubensäure ist.

Als zweites, allgemeineres Resultat dieser Arbeit scheint mir durch sie die Ueberzeugung begründet zu sein, dafs die Pyrotraubensäure wirklich zu den sogenannten „Oxysäuren" gerechnet werden mufs; — denn wie sollte sonst eine solche (Milchsäure) aus ihr durch ein stark reducirendes Agens entstehen ?

Versuche über das Verhalten der aus ihren Salzen abgeschiedenen, nicht destillirbaren Pyrotraubensäure bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser habe ich begonnen, aber noch nicht beendet. Durch die Arbeit von Finckh „über die Zersetzung der Pyrotraubensäure durch Barythydrat" *) wird die Vermuthung, die syrupartige Pyrotraubensäure möge vielleicht als Analogon der Paramilchsäure anzusehen sein und sich in diese verwandeln lassen, sehr unwahrscheinlich gemacht. Meine Versuche haben denn auch, wenigstens bis jetzt, nicht zur Darstellung der Paramilchsäure geführt. Ich setze sie jedoch in der Hoffnung fort, wenn auch dieses Resultat nicht erreicht wird, einige Thatsachen mehr zur Aufhellung der eigenthümlichen Beziehungen zwischen beiden Pyrotraubensäuren an die Hand zu bekommen.

2. *Einwirkung von Jodwasserstoff und Zweifach-Jodphosphor auf Pyrotraubensäure.*

Leitet man in reine destillirbare Pyrotraubensäure Jodwasserstoffgas ein, so wird dasselbe unter starker Erwärmung und sofortiger Abscheidung von Jod absorbirt. Fährt man mit dem Zuleiten fort, bis das Gas unabsorbirt zu entweichen beginnt, und erhitzt die braune Flüssigkeit im zu-

*) Diese Annalen CXXII, 182.

geschmolzenen Glasrohr einige Stunden auf 100°, so besteht der Röhreninhalt aus Wasser, Jod, Jodwasserstoff und einer vollkommen flüchtigen Säure, welche ein amorphes Bleisalz, ein leichtlösliches krystallisirbares Baryumsalz und ein schwerlösliches krystallinisches Silbersalz bildet : aus *Propionsäure*. Acrylsäure findet sich nicht. Es müssen also in diesem Falle vier Molecule Jodwasserstoff, zwei von ihnen reducirend, die beiden anderen Wasserstoff addirend, gewirkt haben :

$$C_3H_4O_2 + 4\,HJ = C_3H_6O_2 + H_2O + 4\,J.$$

Es fragt sich nun, in welcher Reihenfolge beide Wirkungen stattfinden; d. h. ob zuerst durch Reduction Acrylsäure, welche später in Propionsäure verwandelt wird, entsteht — oder ob zuerst durch Addition von H_2 Milchsäure gebildet wird, welche der überschüssig vorhandene Jodwasserstoff späterhin zu Propionsäure reducirt.

Ich liefs zunächst ein Molecul mit einem gleichen Volum Wasser versetzter Pyrotraubensäure und ein Molecul Zweifach-Jodphosphor in einer Retorte auf einander einwirken. Sehr bald trat starke Erwärmung und reichliche Entwickelung von Jodwasserstoffgas ein. Der Retorteninhalt bräunte sich durch ausgeschiedenes Jod. Die entweichende Jodwasserstoffsäure wurde in wenig Wasser aufgefangen, diese Lösung dem Retorteninhalte zugefügt und noch einige Zeit lang mit aufwärts gerichtetem und abgekühltem Halse, in welchem sich wenige Jodkrystalle absetzten, gekocht. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit wieder heller, ohne dafs sich die Jodkrystalle im Halse merklich vermehrt hätten. Das Jod war dann grofsentheils wieder in Jodwasserstoffsäure übergegangen, denn die saure Flüssigkeit gab beim Sättigen mit Bleicarbonat, nachdem das freie Jod durch Schütteln mit Quecksilber entfernt worden war, viel gelbes Jodblei. Die gröfsere Menge der Flüssigkeit wurde nun unter öfterem Wasserzusatz destillirt. Die vereinigten Destillate reagirten

stark sauer und gaben beim Kochen mit Bleicarbonat aufser gelbem Jodblei eine Bleisalzlösung, welche beim Verdunsten zu einer *amorphen, gummiartigen Masse*, in welcher nur wenige Jodbleikryställchen eingeschlossen waren, eintrocknete. Durch Auflösen in wenig Wasser wurde das Salz vom Jodblei getrennt und seine filtrirte Lösung dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Filtriren wurde das absorbirte Gas durch kurzes Aufkochen ausgetrieben. Ein Theil wurde im Wasserbade verdampft. Der Geruch nach Propionsäure war dabei deutlich bemerkbar, namentlich gegen Ende; zuletzt blieb im Schälchen Nichts zurück.— Eine andere Portion wurde mit Zinkcarbonat in der Hitze neutralisirt. Die filtrirte Lösung hinterliefs ein schwer krystallisirendes Zinksalz.— Die Hauptmenge der Flüssigkeit wurde mit Baryumcarbonat gesättigt und die filtrirte Lösung zuerst im Wasserbade eingeengt, nachher durch Stehen über Schwefelsäure zum Krystallisiren gebracht. Es schieden sich ziemlich grofse Säulen von deutlich klinorhombischem Habitus ab, an welchen die Combinationen $\infty P . 0 P . P'\infty$; $\infty P . P\infty . P'\infty$ und $\infty P . \infty P\infty . P\infty . P'\infty$, deutlich beobachtet werden konnten; zuweilen traten auch kreuzförmige Zwillinge, deren Individuen sich nicht ganz rechtwinkelig durchsetzten, auf; — alles Formen, welche an Baryumpropionat, dessen Säure aus Cyanäthyl dargestellt worden war, eben so beobachtet wurden.

Genau so verhielt sich die aus der Einwirkung von überschüssigem Jodwasserstoff auf Pyrotraubensäure resultirende Säure, und auch aus dem Destillationsrückstand der durch die Zerlegung von PJ_3 mit wässeriger Pyrotraubensäure entstandenen Flüssigkeit konnte auf gleichem Wege noch etwas Propionsäure gewonnen werden. Neben dieser enthielt dieser Rückstand noch grofse Mengen Jodwasserstoff, wenig Jod und *Phosphorsäure*, dagegen war phosphorige Säure nicht vorhanden, denn nach der Abscheidung des Jods

durch Quecksilber bildete sich bei weiterem Erhitzen keine bemerkbare Menge von Phosphorwasserstoff.

Wurde das durch Umkrystallisiren gereinigte Barytsalz mit Schwefelsäure erwärmt, so trat der characteristische Propionsäuregeruch sehr deutlich hervor.

Die Analyse zeigte, dafs in der That *Baryumpropionat* vorlag.

I. 0,3205 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Verbrennen 0,2243 Grm. reines, neutrales Baryumcarbonat (0,155985 Grm. Baryum).

II. 0,1740 Grm. gaben 0,0559 Grm. Wasser (0,006144 Grm. Wasserstoff), 0,1347 Grm. Kohlensäure (0,036736 Grm. Kohlenstoff) und 0,1215 Grm. neutrales Baryumcarbonat (0,084495 Grm. Baryum und 0,007401 Grm. Kohlenstoff).

III. 0,1356 Grm. gaben 0,0427 Grm. Wasser (0,004744 Grm. Wasserstoff) und 0,0940 Grm. Baryumcarbonat (0,065371 Grm. Baryum). Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_3	36	25,44	—	25,37	—
H_5	5	3,53	—	3,53	3,50
Ba	68,5	48,41	48,67	48,56	48,21
O_2	32	22,62	—	—	—
	141,5	100,00.			

Das Salz löste sich beim Uebergiefsen mit dem doppelten Gewichte Wasser von gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig auf *).

Beim Vermischen der wässerigen Lösung mit Silbernitrat entstand ein weifser Niederschlag, dessen Auflösung in kochendem Wasser, von reducirtem Silber durch schnelles Filtriren getrennt, beim Erkalten weifse, zu Warzen vereinigte, mikroscopische Nadeln absetzte, die sich in der

*) Strecker fand (Jahresbericht f. 1854, 438) das Löslichkeitsverhältnifs wie 1 : 1,3.

Flüssigkeit noch vor dem völligen Erkalten, selbst bei Abschlufs des Lichtes während der Krystallisation, grau färbten.

Beim Verbrennen hinterliefsen 0,2531 Grm. des im Vacuo getrockneten Salzes 0,1532 Grm. Silber oder 60,53 pC. Der theoretische Silbergehalt beträgt 59,67 pC. Der Ueberschufs ist vielleicht zum Theil auf schon reducirtes Silber, zum Theil auf eine geringe Menge unverbrannten Kohlenstoffes zu schieben, da die salpetersaure Lösung dieses Silbers etwas grau gefärbt und nicht ganz klar erschien.

Es geht aus alledem hervor, dafs ein Molecul Zweifach-Jodphosphor auf Pyrotraubensäure *nicht mit zwei*, sondern mit *vier* Mol. Jodwasserstoff einwirkt — ja dafs noch eine beträchtliche Menge desselben mehr entsteht, da man ihn zum Theil unverändert in der Lösung findet. Diese Thatsache findet ihre Erklärung in dem Umstande, dafs phosphorige Säure bei Gegenwart von Wasser durch Jod zu Phosphorsäure oxydirt wird, während gleichzeitig Jodwasserstoffsäure entsteht *).

In unserem Falle wird der entstandene Jodwasserstoff sofort wieder unter Abscheidung von Jod zerlegt; dieses aber bringt zuletzt die Oxydation alles Phosphors zu Phos-

---

*) Kocht man eine, sogar ziemlich verdünnte, Lösung von $H_3P\Theta_3$ mit wenig gepulvertem reinem Jod, so verschwindet dieſs schnell; die farblose Flüssigkeit enthält dann viel Jodwasserstoff. Erhitzt man $H_3P\Theta_3$ stundenlang mit überschüssigem Jod, so resultirt eine braune Lösung, in welcher sich nur Jod, Jodwasserstoff und Posphorsäure, dagegen keine phosphorige Säure mehr findet:

$$H_3P\Theta_3 + H_2\Theta + J_2 = H_3P\Theta_4 + 2\,HJ.$$

In dieser Gestalt ist, wie ich glaube, die Thatsache noch nicht angegeben worden; ganz entsprechende Fälle dagegen sind z. B. in dem Verfahren d'Arcet's zur Darstellung des Jodwasserstoffs durch Erhitzen von unterphosphoriger Säure mit Jod, wobei Phosphorsäure zurückbleibt, und in der Oxydation der niedrigeren Schwefeloxyde durch Jod bei Gegenwart von Wasser bekannt.

J. W.

phorsäure hervor. PJ_2 kann daher bei Gegenwart eines Jodwasserstoffsäure zerlegenden Körpers nach und nach 5 HJ erzeugen, von welchem zur Umwandlung der Pyrotraubensäure in Propionsäure nur vier Mol. nothwendig sind. Ein Mol. Jodwasserstoff wird daher, wie in der That auch beobachtet wurde, unzersetzt noch übrig bleiben, während aus jedem Molecul PJ_2 nur ein Atom Jod wirklich abgeschieden wird. Die Beobachtung dieses Verhaltens giebt eine Methode an die Hand, grofse Mengen der Oxysäuren mit geringem Opfer an Jod vollständig reduciren zu können. Es werden nämlich 2 Mol. Zweifach-Jodphosphor 5 Mol. einer solchen, z. B. Milchsäure, für sich allein desoxydiren können (1 Theil PJ_2 circa 0,789 Theile Milchsäure) *). Setzt man aber noch Phosphor im Ueberschufs hinzu, so sollte auch dieser seinerseits mit dem freiwerdenden Jod die Reduction fortsetzen und zwar theoretisch bei unbegrenzter Phosphormenge in unbegrenzter Ausdehnung. Ueber die Anwendbarkeit des angedeuteten Verfahrens und die Grenzen der Wirkung lasse ich gegenwärtig in meinem Laboratorium Versuche anstellen.

Soll durch Einwirkung von Jodphosphor auf Pyrotraubensäure nicht über das erste Stadium der Einwirkung, entweder nach der Gleichung :

$$C_3H_4O_3 + 2HJ = C_3H_4O_2 + H_2O + J_2,$$

oder

$$C_3H_4O_3 + 2HJ = C_3H_6O_3 + J_2,$$

hinausgegangen werden, so dürfen auf 5 Mol. der Pyrotraubensäure also höchstens 2 Mol. PJ_2 angewendet werden.

Um dieses erste Stadium sicher nicht zu überschreiten,

---

*) Lautemann wendet bei der Reduction der Milchsäure zu Propionsäure auf 3,5 Theile derselben nur 4 Theile PJ_2 an, ohne jedoch näher anzuführen, wie weit sich die Reduction erstreckt (diese Annalen CXIII, 219).

brachte ich 3 Mol. der Säure mit nur 1 Mol. Zweifach-Jodphosphor und etwas Wasser in Contact und erhitzte mit aufwärts gerichtetem gekühltem Retortenhals vier Stunden lang ununterbrochen zum Sieden, nachdem sich im Anfang die Masse unter geringer Jodabscheidung etwas erwärmt hatte, aber wieder kälter zu werden begann. Der Hals der Retorte enthielt viel krystallinisches Jod. Später wurde die Flüssigkeit unter öfterem Wasserzusatz destillirt, jedesmal bis das rückständige Volum etwa das Dreifache von dem der angewendeten Pyrotraubensäure betrug. Das schwach sauer reagirende Destillat wurde zur Abscheidung der Jodkrystalle filtrirt, durch Schütteln mit Quecksilber vom Jod vollständig befreit und dann durch Kochen mit Bleicarbonat neutralisirt. Es bildeten sich kaum Spuren von Jodblei. Die filtrirte Lösung hinterliefs beim Verdunsten im Wasserbade ein *amorphes*, Häutchen bildendes Salz in geringer Menge. Es konnte danach *Acrylsäure* nicht entstanden sein. Das Bleisalz wurde in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das überschüssige Gas durch Aufkochen ausgetrieben, die Lösung nachher mit Zinkcarbonat gekocht. Nach dem Filtriren und theilweisen Verdunsten in der Hitze schieden sich beim Erkalten weifse, schwer lösliche Krystalle ab, welche die Formen des Zinklactates zeigten. Die Mutterlauge gab noch etwas mehr von diesem Salze, hauptsächlich aber hinterliefs sie bei vollständigem Eintrocknen ein *amorphes* Zinksalz, dessen Säure, durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, ein gleichfalls amorphes Baryumsalz lieferte. Diese geringe Säuremenge ist jedenfalls die durch den nicht ganz zureichenden Jodphosphor unverändert gebliebene, durch Abscheidung aus dem Bleisalz, wenn nicht schon früher, in die syrupförmige Modification umgewandelte Pyrotraubensäure.

Die schwer löslichen Krystalle wurden durch einmaliges

Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt und einer Wasser- und Zinkbestimmung unterworfen.

I. 0,5561 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 100 bis 110° in kurzer Zeit 0,1012 Grm. Wasser oder 18,20 pC. Das gewöhnliche Zinklactat erfordert 18,18 pC. Krystallwasser.

II. Die restirenden 0,4548 Grm. des trockenen Salzes hinterliefsen bei vorsichtigem Verbrennen 0,1517 Grm. Zinkoxyd (0,121735 Grm. Zink).

Die bei der Destillation zurückbleibende Flüssigkeit enthielt die Hauptmenge der neu entstandenen Milchsäure. Sie wurde ebenso, nach der Entfernung der geringen Menge vorhandenen Jodes durch Schütteln mit Quecksilber, durch Kochen mit Bleicarbonat neutralisirt, die Lösung von dem Ueberschufs des Bleiweifses, dem Bleiphosphat und einer unbedeutenden Menge von Jodblei abfiltrirt und im Wasserbade verdunstet. Das Salz bildete wie das aus dem Destillat gewonnene eine amorphe gummiartige Masse, wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Säurelösung im Wasserbade zur Syrupconsistenz verdunstet. Die Säure verhielt sich ganz wie Milchsäure und gab beim Sättigen mit Zinkcarbonat gleichfalls gewöhnliches Zinklactat und nur eine sehr geringe Menge eines syrupartigen Zinksalzes, jedenfalls Zinkpyruvat. Die Krystalle des Zinklactates, einmal aus heifsem Wasser umkrystallisirt, ergaben folgende analytische Resultate :

III. 0,6242 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,1134 Grm. oder 18,17 pC. Wasser.

IV. 0,2352 Grm. des trockenen Salzes hinterliefsen beim Verbrennen 0,0783 Grm. Zinkoxyd (0,062833 Grm. Zink).

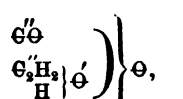
V. 0,2752 Grm. gaben 0,0991 Grm. Wasser (0,011011 Grm. Wasserstoff) und 0,2985 Grm. Kohlensäure (0,081409 Grm. Kohlenstoff).

Die Ergebnisse der Analysen beider Portionen des Salzes stimmen sehr gut zu der Formel des Zinklactates :

	berechnet	gefunden		
		II.	IV.	V.
C_3	29,63	—	—	29,58
H_5	4,11	—	—	4,00
Zn	26,75	26,77	26,71	—
O_3	39,51	—	—	—
	100,00.			

Bei der Einwirkung von nur 2 Mol. Jodwasserstoff auf Pyrotraubensäure entsteht also nicht Acrylsäure, *sondern nur Milchsäure*, und erst diese wird, bei weiterem Contact mit Jodwasserstoff, zu Propionsäure-reducirt.

Ob die Pyrotraubensäure wirklich Oxyacrylsäure ist, oder nicht, geht daher aus vorstehenden Untersuchungen noch nicht mit Evidenz hervor. Die Frage wird erst dann erledigt sein, wenn nachgewiesen worden ist, dafs die Acrylsäure sich durch Einwirkung von Jodwasserstoff oder nascirendem Wasserstoff direct in Propionsäure verwandeln läfst. Die betreffenden Versuche habe ich bereits begonnen und hoffe ihre Resultate in Kurzem mittheilen zu können. Auch ohne diesen stricten Beweis indessen zweifle ich kaum an der Wirklichkeit dieser Beziehung. Die vor der Reduction der Oxysäure eintretende Wasserstoffaddition ist mit der im Eingange angedeuteten rationellen Formel ohne Schwierigkeit verständlich. Ist dieselbe wirklich



so wirkt hier das Alkoholradical (Acetylen oder ein *Isomeres*) als zweiaffiner Atomcomplex. Derselbe sollte indessen mit vier Aequivalenteinheiten activ sein, indem nur das Aethylen C_2H_4 eigentlich zweiaffin sein kann, C_2H_3 dagegen ursprünglich dreiaffin ist. Die Untersuchung von Reboul *) „über

*) Diese Annalen CXXIV, 267.

die drei letzten Glieder der Reihe der Bromverbindungen der gebromten Aethylene" weist schon eine solche vieraffine Bethätigung des Körpers C_2H_2 nach, welcher freilich *) nicht gewöhnliches Acetylen, sondern ein mit diesem isomeres Radical zu sein scheint. Weitere Studien werden wohl noch ergeben, dafs auch das eigentliche Acetylen unter Umständen 4 At. Brom wird aufnehmen können. Es scheint mir danach wahrscheinlich, dafs, wie z. B. das Radical C_3H_5 zwei, sich um zwei Aequivalenzeinheiten in ihrer chemischen Wirksamkeit unterscheidende, leicht aber in einander überführbare Modificationen besitzt, dieses Verhalten auch dem Radical C_2H_2 zukommt. Mit anderen Worten, dafs auch das Radical C_2H_2 in Moleculen existenzfähig ist, die noch 2 oder 2.2, d. h. eine paare Anzahl von Aequivalenzwerthen ungesättigt, also fernerer Wirkung fähig, zeigen **). Es wird nun in unserem Falle nicht auffällig sein, wenn in dem unvollkommenen Molecule $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\H\end{matrix}\right\}O$, in welchem ein Aequivalenzwerth von $\overset{IV}{C_2H_2}$ durch die Vereinigung mit CO, ein anderer durch HO zur äquivalenten Neutralisation gelangt, die beiden noch wirksamen Affinitäten zuerst befriedigt sein müssen (indem aus dem Radical C_2H_2 Aethyliden oder Aethylen C_2H_4 durch Erreichung der Sättigungsgrenze entsteht), als das Sauerstoffatom durch reducirende Einwirkungen abgelöst werden kann.

Ich füge als Nachtrag die vorläufige Bemerkung an, dafs, wie Eingangs angedeutet wurde, ein Molecul Pyro–

*) Berthelot, diese Annalen CXXIV, 272.

**) Vgl. Wurtz, Bemerkungen zur Typentheorie, Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. V, 80.

traubensäure in der That zwei Atome Brom direct bindet. Das Product ist eine krystallinische, sehr leicht lösliche und zerfliefsliche Säure, mit deren Studium ich noch beschäftigt bin.

Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf das Chlorojodoform;

von *A. Borodine**).

Borodine hat das Chlorojodoform dargestellt durch Destillation eines Gemisches von 2 Aeq. Quecksilberchlorid und 1 Aeq. Jodoform; beide Substanzen waren vorher gut getrocknet worden. Das Rohproduct wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gebracht, durch Schütteln mit Quecksilber entfärbt, dann in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas destillirt. Die bei 131° übergehende Portion war reines Chlorojodoform; ihre Analyse entsprach der Formel $CHCl_2J$. Diese Verbindung ist eine farblose, aber an der Luft durch Freiwerden von Jod sich färbende Flüssigkeit; ihr Geschmack erinnert an den des Chloroforms; sie riecht stechend und zum Husten reizend. Sie siedet bei 131° (corrigirt); ihr specifisches Gewicht ist = 2,454 bei 0° und = 2,403 bei 21,5°. Sie ist sehr wenig löslich in Wasser, mischbar nach allen Verhältnissen mit Alkohol und mit Aether. Durch Kalilauge wird sie allmälig zersetzt, unter Bildung von Chlorkalium, Jodkalium und ameisensaurem Kali; die

*) Aus dem Nuovo Cimento XV, 316 im Ausz. im Répertoire de chimie pure IV, 431.

Zersetzung erfolgt augenblicklich bei Anwendung alkoholischer Kalilösung.

Das Chlorojodoform wirkt auf Zinkäthyl äufserst heftig ein; man mufs das Chlorojodoform tropfenweise zu einer, vorher erkalteten, ätherischen Lösung des Zinkäthyls treten lassen. Das Chlorojodoform wird vollständig zersetzt; man erhält Chlorzink und Jodzink und ein Gasgemische. Der gröfste Theil des letzteren ist durch Brom absorbirbar, wobei nur Bromäthylen gebildet wird; der kleine nicht absorbirbare Theil scheint ein Gemische von Wasserstoff und Aethyl zu sein.

Das Hauptproduct der Einwirkung ist also Aethylen; zur Erklärung der Bildung des letzteren kann man annehmen, dafs das Zinkäthyl bei Einwirkung des Chlorojodoforms zu Aethylen, Zink und Wasserstoff gespalten wird. Der letztere vereinigt sich mit dem Radical $(\dot{C}H)'''$ um Methylen zu geben, welches, da es nicht im freien Zustand existiren kann *), sich condensirt um Aethylen zu bilden; man hätte also :

$$3\,[(C_2H_5)_2Zn] + 2\,CHCl_2J = 2\,Cl_2Zn + J_2Zn + 7\,C_2H_4 + 2\,H_2;$$
$$3\,[(C_2H_5)_2Zn] + 2\,CHCl_2J = 2\,Cl_2Zn + J_2Zn + 2(C_2H_5)_2 + 3\,C_2H_4.$$

Die Bildung des Aethylens unter den Zersetzungsproducten des Zinkäthyls ist nicht eine ausnahmsweise Thatsache; aber um diese Zersetzung zu beobachten, mufste man die Wärme einwirken lassen, während hier diese Bildung einfach aus dem Spiel der Verwandtschaften hervorgeht.

Diese Reaction spräche dafür, dem Zinkäthyl die rationelle Formel $2\,(C_3H_4)''\begin{cases}H\\Zn\\H\end{cases}$ beilegen zu lassen, während die

*) Butlerow, welcher mehrere Versuche angestellt hat um diesen Kohlenwasserstoff zu isoliren (vgl. diese Annalen CXI, 242; CXX, 356; *d. R.*), erhielt stets nur Aethylen unter Umständen, wo er das Auftreten von Methylen erwarten konnte. *A. B.*

Formel $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)'\\(C_2H_5)'\end{matrix}\right\}Zn$ besser zu der Einwirkung des Zinkäthyls auf Jodäthyl, die zusammengesetzten Aether von Sauerstoffsäuren u. s. w. stimmt.

Borodine's Hoffnung, bei der Einwirkung von Chlorojodoform auf Zinkäthyl durch Synthese die Chlorverbindung eines Radicals $(CH)'''(C_2H_5)'$ — des Propylens oder eines damit isomeren Radicals — zu erhalten, verwirklichte sich nicht.

Ueber die Zersetzung der Aldehyde und Acetone durch Zinkäthyl;

von *R. Rieth* und *F. Beilstein.*

1. *Acetaldehyd.* — Gewöhnlicher Aldehyd wirkt nur langsam auf Zinkäthyl ein. Man bringt beide Körper in einen Kolben, welcher an einem aufrechtstehenden Kühler befestigt ist, zusammen und unterstützt die Einwirkung durch gelindes Sieden der Flüssigkeit. Der Kühler ist selbstverständlich fortwährend eiskalt zu halten. Nach ein Paar Stunden ist alles Zinkäthyl verschwunden. Man erkennt diesen Moment sehr leicht, wenn man von Zeit zu Zeit eine Luftblase in den Apparat treten läfst. Bilden sich nicht mehr die bekannten Nebel des Zinkäthyls, so ist die Zersetzung vollendet und man destillirt den überschüssigen Aldehyd aus dem Wasserbade ab. Zurück bleibt eine zähe Masse, die einfach eine Verbindung des Zinkäthyls mit dem Aldehyd darstellt. Es entwickelt sich bei dieser Reaction kein Gas, noch konnten wir die Bildung eines Nebenproductes wahrnehmen. Da die erhaltene Verbindung wenig zu einem genaueren Studium

einlud, so brachten wir sie mit Wasser zusammen. Die Masse erhitzte sich dadurch, es entwickelte sich ein brennbares Gas und beim Destilliren ging eine Flüssigkeit über, welche die Zusammensetzung des *Acetals* besafs. Das Destillat wurde mit Chlorcalciumlösung geschüttelt, die ätherische Schicht abgehoben, getrocknet und rectificirt. Sie ergab bei der Analyse 60,1 pC. C und 12,9 pC. H, während die Formel des Acetals 61,0 pC. C und 11,9 pC. H erfordert. Der Grund der nicht völligen Uebereinstimmung der Analyse hat wohl in etwas absorbirtem Aethylwasserstoff seinen Grund, von welchem wir das Acetal durch einfaches Destilliren nicht zu befreien vermochten. Die Bildung des Acetals ergiebt sich aus der Gleichung :

$$2\,(C^2H^4O + ZnC^2H^5) + H^2O = \underset{\text{Acetal.}}{C^6H^{14}O^2} + C^2H^6 + Zn^2O.$$

Die Bildung des Acetals überrascht hier insofern, als man gewöhnt ist im Acetal zwei At. Aethyl anzunehmen, während hier offenbar nur *eine* Aethylgruppe sich an den Aldehyd lagert. Man hat :

$$C^6H^{14}O^4 = C^2H^4O + (C^2H^5)^2O \quad \text{und}$$
$$C^6H^{14}O^4 = 2(C^2H^4O) + C^2H^5.H.$$

2. *Valeraldehyd.* — Da bis jetzt keine höheren Homologe des Acetals bekannt sind, so erschien es interessant, andere Aldehyde durch Zinkäthyl zu zersetzen, um nach Analogie mit dem Acetaldehyd diese Homologen des Acetals darzustellen. Der Versuch hat aber gezeigt, dafs in diesem Fall die Reaction eine ganz andere ist. Statt sich direct mit dem Zinkäthyl zu verbinden, werden diesen Körpern vielmehr die Elemente des Wassers entzogen und es entstehen neue complicirte Verbindungen, deren Constitution noch weiter zu erforschen ist.

Valeraldehyd wirkt weit lebhafter auf Zinkäthyl ein, als Acetaldehyd. Während der ganzen Reaction entwickelt sich

ein brennbares Gas, welches von Brom nicht absorbirt wird. Nach beendigter Zersetzung übergiefst man den Kolbeninhalt mit verdünnter Schwefelsäure. Das Zinkoxyd löst sich klar auf und auf der wässerigen Lösung schwimmt ein gelbes Oel, das mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und dann rectificirt wurde. Beim Destilliren des Productes konnte kein constanter Siedepunkt erhalten werden. Die ersten Tropfen gingen bei 130° über; bis 200° destillirte eine geringe Menge eines gelblichen Oeles. Das meiste ging zwischen 220 und 250° über, und war stark gelb gefärbt; was von da noch bis zu 290° destillirte, betrug wenig und besafs eine dunkelbraungelbe Farbe.

0,2907 Grm. des zwischen 220 und 250° übergegangenen Productes gaben 0,8152 CO^2 und 0,3285 HO.

0,3227 Grm. der zwischen 250 und 290° siedenden Portion gaben 0,9048 CO^2 und 0,3533 HO.

	220 bis 250°	250 bis 290°
C	76,5	76,5
H	12,6	12,2
O	10,9	11,3
	100,0	100,0.

Die obigen Analysen zeigen, dafs wir es offenbar nur mit Einem Product zu thun haben und nicht etwa mit Gemengen. Der erhaltene Körper ist identisch mit einer Substanz, welche Fittig durch die Einwirkung des ätzenden Kalks auf Valeraldehyd erhalten hat*). Fittig fand für die bei 245 bis 250° übergegangene Portion seiner Verbindung die Zusammensetzung : 75,8 pC. C und 11,6 pC. H, welche sich den obigen Zahlen nähert. Es ist zu bemerken, dafs Fittig bei der Einwirkung des Aetzkalks auf Valeraldehyd ein Gemenge verschiedener Körper bekam, das er nur durch wiederholtes fractionirtes Destilliren einigermafsen zu trennen

*) Diese Annalen CXVII, 75.

vermochte. Die höher siedenden Antheile seines Productes, welche also gerade den in Rede stehenden Körper enthielten, wurden aber nicht weiter fractionirt. Fittig giebt daher auch seine Analyse nur als eine annähernde und stellt für die analysirte Portion die Formel $C^8H^{14}O$ auf, die aber kaum aus der Formel des Valeraldehyds abzuleiten ist. Die wahrscheinlichste Formel für den obigen Körper ist aber vielmehr $C^{10}H^{18}O$, deren Entstehung sich leicht erklärt :

$$2\,C^5H^{10}O - H^2O = C^{10}H^{18}O,$$

oder bei Anwendung von Zinkäthyl :

$$2\,C^5H^{10}O + ZnC^2H^5 = C^{10}H^{18}O + CH^6 + ZnHO.$$

Nach der Formel $C^{10}H^{18}O$ berechnen sich 77,9 pC. C und 11,7 pC. H, und diesen Zahlen nähern sich die oben mitgetheilten Analysen. Da es uns zunächst nur darauf ankam, die Reaction festzustellen, so haben wir uns mit den erhaltenen Resultaten begnügt. Wir können nun auch in einfacher Weise erklären, warum Aldehyde mit wasserfreiem Kalk erhitzt in den Alkohol und die Säure zerfallen, wie das Fittig beobachtet hat, aber nicht zu erklären vermochte. Durch die Wirkung des Aetzkalks wird eben den Aldehyden zuerst Wasser entzogen und die complicirten Verbindungen gebildet; das freigewordene Wasser zersetzt dann unter Beihülfe des Kalkes den Aldehyd in Säure und Alkohol.

$$2\,C^5H^{10}O + Ca^2O = C^{10}H^{18}O + 2\,CaHO \text{ und}$$
$$2\,C^5H^{10}O + CaHO = C^5H^9CaO^2 + C^5H^{12}O.$$

Welches die Constitution dieser Zersetzungsproducte der Aldehyde ist, mufs weiteren Untersuchungen überlassen bleiben, vielleicht sind es acetonartige Körper. Ihre Darstellung wird zweckmäfsig vermittelst des Zinkäthyls erfolgen, da die Entwässerung der Aldehyde durch Kalk eine grofse Anzahl von Nebenproducten erzeugt.

3. *Oenanthol.* — Wir können hier fast wörtlich das vom Valeraldehyd Gesagte wiederholen. Das Product der

Einwirkung durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden und gereinigt wurde der Destillation unterworfen. Es konnte kein constanter Siedepunkt beobachtet werden.

1. 0,3118 Grm. des zwischen 215 und 255° übergegangenen Oeles gaben 0,8874 CO^2 und 0,3650 HO.
2. 0,2960 Grm. zwischen 255 und 295° destillirt gaben 0,8561 CO^2 und 0,3470 HO.
3. 0,2624 Grm. der letzten nur wenig betragenden Portion, Siedepunkt 300 bis 315°, gaben 0,7762 CO^2 und 0,3009 HO.

	Berechnet		Gefunden		
			215-225°	255-295°	300-315°
C^{14}	168	80,0	77,5	78,9	80,7
H^{26}	26	12,4	13,0	13,0	12,7
O	16	7,6	—	—	—
	210.				

Auch hier nähern sich also die gefundenen Zahlen der Formel $C^{14}H^{26}O$, deren Entstehung sich aus der Gleichung ergiebt :

$$2\,C^7H^{14}O - H^2O = C^{14}H^{26}O.$$

Bittermandelöl wird in sehr lebhafter Weise vom Zinkäthyl zersetzt.

4. *Aceton.* — Nachdem die obigen Versuche ergeben hatten, dafs Zinkäthyl unter Wasserentziehung auf Aldehyde einwirkt, war es interessant, das Verhalten des Acetons gegen Zinkäthyl zu untersuchen, weil aus diesem Körper durch Wasserentziehung eine Menge von Verbindungen gebildet werden. Der Versuch hat gezeigt, dafs auch in diesem Fall die Reaction verläuft, wie bei der Einwirkung von ätzendem Kalk auf Aceton.

Aceton wirkt, namentlich beim Erwärmen, sehr lebhaft auf Zinkäthyl ein. Nach beendigter Zersetzung wurde das überschüssige Aceton abdestillirt uud aus dem Rückstande durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein Oel gewonnen, das einen starken Pfeffermünzgeruch besafs. Beim

Destilliren stieg das Thermometer von 110°, wo die ersten Tropfen übergingen, allmälig bis zu 300°.

1. 0,3570 Grm. von 220 bis 240° Siedepunkt gaben 1,0388 CO^2 und 0,3469 HO.
2. 0,3412 Grm. von 290 bis 300° Siedepunkt gaben 0,990 CO^2 und 0,3115 HO.

	Berechnet		Gefunden	
			220-240°	290-300°
C^9	108	78,3	79,4	79,1
H^{14}	14	10,1	10,8	10,1
$\ddot{O}$	16	11,6	—	—
	138	100,0.		

Der erhaltene Körper wäre demnach *Phoron*, welches auch Fittig bei der Einwirkung des Aetzkalks auf Aceton, neben Mesityloxyd, erhalten hat *). Unser Product zeigte alle Eigenschaften der dort beschriebenen Verbindung. Der Siedepunkt des Phorons wird gewöhnlich zu 208° angegeben. Aber eben so wenig Fittig bei dem aus Aceton dargestellten Phoron einen constanten Siedepunkt wahrnehmen konnte (es analysirte Producte von 210 bis 230° siedend), eben so wenig gelang dieses uns bei dem vermittelst Zinkäthyl dargestellten Producte. Phoron bildet sich aus Aceton nach der Gleichung :

$$3\,\ddot{C}^3H^6\ddot{O} - 2\,H^2\ddot{O} = \ddot{C}^9H^{14}\ddot{O} \quad \text{oder}$$

$$3\,\ddot{C}^3H^6\ddot{O} + 2\,Zn\ddot{C}^2H^5 = \ddot{C}^9H^{14}\ddot{O} + 2\,ZnH\ddot{O} + 2\,\ddot{C}^2H^6.$$

Die Bildung des Phorons aus Aceton ist sehr bemerkenswerth, weil sie gestattet, aus der Fettsäurereihe durch eine glatte Reaction in die aromatische Reihe überzugehen.

Frankland hat beobachtet, dafs eine Mischung von Zink, Jodäthyl und absolutem Alkohol beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr sich umsetzt in Aether und Aethylwasserstoff. Man kann sich denken, dafs hierbei das entstandene Zinkäthyl nach folgender Gleichung zersetzt wird :

*) Diese Annalen CXII, 311.

$$Zn\overline{C}^2H^5 + 2\,\overline{C}^2H^6\overline{O} = \overline{C}^4H^{10}\overline{O} + \overline{C}^2H^6 + ZnH\overline{O}.$$

Wir haben, um diese Vermuthung zu controliren, *Amylalkohol* auf Zinkäthyl einwirken lassen. Das Product der sehr heftigen Reaction war aber nur Zinkamylat, es gab mit Wasser zusammengebracht wieder Amylalkohol und Zinkoxyd. *Carbolsäure* schien sich eben so zu verhalten. Die Zersetzung findet also in der bekannten Weise statt :

$$\left.\begin{matrix}\overline{C}^5H^{11}\\ H\end{matrix}\right\}\overline{O} + \left.\begin{matrix}Zn\\ \overline{C}^2H^5\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\overline{C}^5H^{11}\\ Zn\end{matrix}\right\}\overline{O} + \left.\begin{matrix}\overline{C}^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}.$$

Wir wollen schliefslich noch einen Versuch erwähnen, den wir mit *Aethylenbromid* anstellten, in der Hoffnung, durch Anlagerung von Kohlenstoff daran höhere Kohlenstoffverbindungen synthetisch darzustellen. Der Versuch hat aber unseren Erwartungen nicht entsprochen; das Aethylenbromid zerfällt durch Zinkäthyl vielmehr gerade auf in Aethylen und Brom. Nachdem durch gelindes Sieden die Einwirkung des Aethylenbromids auf Zinkäthyl einige Stunden unterhalten wurde, beobachteten wir die Bildung einer leichtflüchtigen Substanz, die sich leicht als Bromäthyl zu erkennen gab. Zugleich entwich ein Gas, das vom Brom *vollständig* absorbirt wurde. Das Brom schied auf Zusatz von Kali eine grofse Menge reines Aethylenbromid ab. Demnach verlief die Zersetzung :

$$\overline{C}^2H^4Br^2 + Zn\overline{C}^2H^5 = \overline{C}^2H^4 + \overline{C}^2H^5Br + ZnBr.$$

Wie es scheint, sind also nur stark chlor- oder bromhaltige organische Verbindungen mit niederem Kohlenstoffgehalt, wie Chloroform oder Chlorkohlenstoff $\overline{C}Cl^4$, geeignet, die Bildung höherer Kohlenstoffverbindungen zu bewirken.

Laboratorium in Göttingen, Februar 1863.

Ueber die Darstellung des Zinkäthyls;

von *Denselben.*

Im Folgenden stellen wir die Beobachtungen zusammen, die wir gelegentlich der Darstellung des Zinkäthyls gemacht haben, und die den Chemikern willkommen sein werden, welche diesen Körper nach dem von uns beschriebenen Verfahren darstellen wollen. Der Hauptpunkt hierbei ist die Darstellung einer passenden Zn-Na-Legirung. Wir haben zahlreiche Versuche darüber angestellt, das Verhältnifs von Zn und Na in vielfacher Weise abgeändert, sind aber bei dem schon früher angeführten stehen geblieben. Stellt man sich die Legirung durch Zusammenschmelzen von 4 Theilen Zink und 1 Theil Natrium dar, so findet man dieselbe nach dem Erkalten stets mit einer Schicht Natrium überzogen. Dieses Natrium läfst sich aber leicht mit einem Messer ablösen und bei der nächsten Verarbeitung verwerthen. Die Legirung ist sehr spröde, läfst sich daher leicht pulverisiren und wird leicht vom Jodäthyl angegriffen. Um den Ueberschufs an Natrium zu vermeiden, haben wir die Quantität des Zinks zu erhöhen versucht. Beim Verhältnifs von 5 Theilen Zn auf 1 Theil Na findet sich kein freies Natrium mehr, aber die Legirung läfst sich nur äufserst schwer zerkleinern, deshalb sind wir eben zum alten Verhältnifs zurückgekehrt *).

*) Gelegentlich der Darstellung einer natriumarmen Legirung erhielten wir zufällig einmal eine sehr schöne krystallisirte Legirung. Sie war mit Drusen erfüllt, gebildet aus $^1/_2$ bis 1 Millimeter grofsen, scharf ausgebildeten Würfeln. Diese Würfeln enthielten aber 96 pC. Zn, waren also fast reines Zink. Das reine Zink krystallisirt hexagonal. Eine genaue Messung unserer Krystalle, welche Herr Professor v. Waltershausen so freundlich war auszuführen, ergab aber, dafs dieselben Winkel von genau 90° besafsen, also *Würfel* waren. Diese Beobachtung stimmt überein mit der

Da die hessischen Tiegel bei der Darstellung der Legirung regelmäfsig springen, so verfährt man, um Verlust zu vermeiden, am Besten auf folgende Art. Das Zink wird in einem *eisernen* Tiegel zum lebhaften Destilliren erhitzt und dann das Natrium ($^1/_4$ vom angewandten Zink) dazu gegeben. Nach Beendigung der heftigen Einwirkung rührt man die geschmolzene Masse um, entfernt den Tiegel aus dem Feuer und giefst die etwas abgekühlte Masse in einen hessischen Tiegel, der zum Schutz in einen gröfseren gestellt ist. Der Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln ist mit Sand angefüllt. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, löst mit einem Messer die Natriumschicht von der Legirung ab und wirft letztere in Wasser, um die letzten Spuren freien Natriums zu entfernen. Die Legirung wird mit Fliefspapier abgetrocknet und zum Gebrauch in einem eisernen Mörser fein gepulvert. 1 Theil dieser Legirung wird dann mit 1 Theil Jodäthyl in der schon beschriebenen Weise behandelt. Wir haben es auch ganz zweckmäfsig befunden, die Legirung mit etwas trockenem Sand zu vermischen. Das Ende der Einwirkung des Jodäthyls läfst sich leicht daran erkennen, dafs der ganze Kolbeninhalt fest wird, indem sich das krystallisirte Doppelsalz von Zinkäthyl und Jodzink bildet. Der Dampf des Zinkäthyls zerstört aufserordentlich leicht die Cautchoucröhren. Man umgiebt diese defshalb mit einer nassen Schnur, oder besser : man fettet sie etwas ein und zieht dann ein Stück Glasrohr darüber. Die Cautchoucröhren werden dadurch sehr geschont, und aufserdem erhalten die Verbindungsstellen einen soliden Verschlufs. Für letzteren mufs überhaupt gut gesorgt werden, weil die ent-

---

Angabe von G. Rose (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1859, S. 196), welcher an kupferhaltigem Zink (krystallisirtem Messing) reguläre Krystallform fand.

weichenden Gase eine hohe Quecksilberschicht zu durchlaufen haben, im Innern des Apparates also ein bedeutender Druck vorhanden ist.

Laboratorium zu Göttingen, Februar 1863.

Notiz über die Darstellung des Jodäthyls;

von *Denselben.*

Von allen Vorschriften zur Darstellung des Jodäthyls ist bekanntlich diejenige die beste, welche auf der Anwendung des rothen Phosphors beruht und die zuerst von Personne gegeben wurde *). Wir wollen hier nur auf das wenig vortheilhafte Verhältnifs hinweisen, in welchem die erforderlichen Körper angewendet werden. Wir haben uns durch quantitative Versuche überzeugt, dafs J und P nach folgender Gleichung auf Alkohol einwirken :

$$5\,J + P + 5\,C^2H^6O = 5\,C^2H^5J + PH^3O^4 + H^2O.$$

Die Bildung der Aetherphosphorsäuren bleibt hier unberücksichtigt. Nach obiger Gleichung berechnet sich in runden Zahlen folgendes Verhältnifs. 100 Theile Jod, 5 Theile Phosphor, 40 Theile Alkohol, während Personne angiebt : 100 Theile Jod, 30 Theile Phosphor, 120 Theile Alkohol. Man sieht, welche grofse Mengen Alkohol und Phosphor nutzlos verloren gehen.

Arbeitet man nach der Personne'schen Vorschrift, so beobachtet man gegen das Ende der Destillation eine heftige

---

*) Compt. rend. LII, 468.

Reaction, es treten starke Dämpfe auf und das überdestillirende Jodäthyl ist braun gefärbt. Es scheidet sich hierbei offenbar Jod aus; man kann letzteres aber nicht durch einen noch gröfseren Zusatz von Phosphor vermeiden, als ihn die Personne'sche Vorschrift verlangt. Sehr leicht kann man aber den erwähnten Uebelstand vermeiden, wenn man erst 24 Stunden nach dem Mischen von Phosphor, Alkohol und Jod destillirt. Das Jodäthyl geht dann bis zum letzten Tropfen fast farblos über. Wir haben endlich noch gefunden, dafs man anstatt des absoluten Alkohols mit gleichem Erfolge Alkohol von etwa 90 pC. anwenden kann, wie er in den Laboratorien gewöhnlich gebraucht wird. Hiernach ergiebt sich folgende einfache Vorschrift :

Man übergiefst in einer mit einem Kühler verbundenen Retorte 10 Theile rothen Phosphor mit 50 Theilen Alkohol von 90 pC. (0,83 spec. Gew.), und trägt in Portionen 100 Th. trockenes Jod ein. Die Anwendung des rothen Phosphors gestattet bekanntlich, das Jod sehr rasch einzutragen. Man überläfst das Ganze an einem kühlen Ort 24 Stunden der Ruhe und destillirt dann das Jodäthyl ab. Man braucht jetzt nur ganz wenig Natronlauge zum Destillat zu setzen, um etwa noch gelöstes Jodäthyl zu fällen und dasselbe zugleich zu entfärben. Nach den gewöhnlichen Methoden gereinigt erhält man bis auf ein Paar Gramme die durch die obige Gleichung ausgedrückte Menge Jodäthyl. Die angewandte Menge Phosphor beträgt mehr als der Formel entspricht; man findet daher auch noch in der Retorte überschüssigen Phosphor, den man nur mit Wasser zu waschen braucht, um ihn bei der nächsten Darstellung zu verwenden.

Laboratorium zu Göttingen, Februar 1863.

Ueber die Hofmann'sche Reaction auf Phosphor;

von Dr. *H. Huppert.*

Bestätigte sich die von L. Hofmann *) veröffentlichte Methode zum Nachweis des Phosphors in Vergiftungsfällen, so dürfte man hoffen, denselben auch in den Secreten lebender Personen aufzufinden, und es wäre durch dieses Verfahren nicht nur der gerichtlichen, sondern auch der practischen Medicin ein bedeutender Gewinn erwachsen. Die Angaben Hofmann's schienen diefs zu versprechen und so weit zuverlässig zu sein, dafs sie Untersuchungen in dieser Richtung gestatteten. In der That gelang es mir auch, nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs im Wasserbad *vollständig zur Trockne* verdampftes Schwefelammonium mit Eisenchlorid die Reaction nicht giebt, mit Harnbestandtheilen eines an acuter Phosphorvergiftung („Icterus gravis") verstorbenen Mädchens die violette Färbung zu erhalten; eben so gab der Harn mit Phosphor vergifteter Kaninchen die Reaction gleichfalls. Weiter erhielt ich sie mit dem Destillate des Weingeistes, in welchem verschiedene Gewebstheile des Mädchens aufbewahrt worden waren, so wie mit Geweben und dem Darminhalt der Kaninchen, in welchen metallischer Phosphor nicht nachweisbar war. So schienen sich denn die gehegten Erwartungen vollkommen zu rechtfertigen. Allein schon der Umstand mufste Bedenken erregen, dafs der Spiritus von Präparaten, die vor der Aufbewahrung in demselben wiederholt mehrere Tage gewässert worden waren, die Phosphorverbindung enthalten sollte, welche nach anderen Erfahrungen in Wasser löslich sein mufste. Als ich nun den Spiritus von anderen Präparaten unter Verhält-

*) Diese Annalen CXXV, 121.

nissen, unter denen durchaus keine Verunreinigung durch die vorher untersuchten Objecte statt haben konnte, in ganz gleicher Weise untersuchte, erhielt ich die Reaction gleichfalls, in einem Falle sogar schöner als je; die Individuen, deren Gewebe zuletzt untersucht wurden, boten, wie wohl kaum zu erwähnen wäre, nicht den entferntesten Verdacht einer Phosphorvergiftung dar. Ich war somit abermals auf die Prüfung der Fundamentalreaction angewiesen. Im Laufe der erwähnten Untersuchungen hatte ich wahrgenommen, dafs die Reaction mit Eisenchlorid um so schöner eintrat, wenn die mit Schwefelammonium versetzte Flüssigkeit nur so weit eingedampft war, dafs der Geruch nach dem Reagens nicht mehr wahrgenommen werden konnte und Eisenchlorid keinen schwarzen Niederschlag mehr gab. Bei der Wiederholung der Reaction ohne Zusatz fremder Substanz zeigte sich nun, dafs auch die reinen Reagentien allein die Reaction geben, um so schwächer aber, je weiter man den schwefelhaltigen Rückstand eindampfte, gar nicht, wenn der trockene Rückstand noch einige Zeit der Hitze des Wasserbades ausgesetzt wurde. Meine hierzu gebrauchten Reagentien hatte ich auf das Sorgfältigste vor Verunreinigung bewahrt; Wiederholung der Reaction mit anderen, zu den vorgängigen Phosphorprüfungen nicht benutzten Reagentien in demselben Laboratorium gaben die Reaction gleichfalls. Endlich habe ich die Reaction auch in einem anderen Laboratorium mit den daselbst befindlichen Reagentien ganz mit demselben Resultate wiederholt. Die Reaction ist also unabhängig von der Gegenwart von Phosphor, was ferner noch dadurch bewiesen wurde, dafs der mit Salpetersäure oxydirte Rückstand keine Phosphorsäure enthält.

Uebrigens ist zu bemerken, dafs die Reactionen, auch bei den Prüfungen in Vergiftungsfällen, nicht genau in der Weise verlaufen, wie es Hofmann angab. Befeuchtet man mittelst eines Glasstabs den Rand des Rückstands mit Eisen-

chlorid, so bleibt die Farbe des Eisenchlorids unverändert; die weiter nach dem Boden der Schale zu befindlichen (noch feuchten) Theile dagegen nehmen eine blau-violette Färbung an, die sehr schnell in Weinroth übergeht und endlich schwach gelb wird und bleibt. Bei stärker abgedampften Rückständen oder bei verdünnten Lösungen (deren Filtrat übrigens immer weifslich getrübt ist) tritt auch gleich anfangs die weinrothe Färbung ein und die violette ist gar nicht wahrzunehmen. Das Filtrat der Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd citronengelb, trübt sich dann und nimmt unter Verstärkung der Trübung eine dunkelbraune Färbung an; beim Stehen klärt sich die Flüssigkeit unter Absetzen brauner, manchmal fast schwarzer, lockerer Flocken, die sich schon in kalter Salpetersäure, sehr rasch aber beim gelinden Erwärmen unter geringer Entwickelung salpetriger Säure lösen; in Ammoniak lösen sich die Flocken nicht oder nur sehr wenig. Die Abwesenheit eines Sulphids in der Lösung geht ferner noch daraus hervor, dafs neutrales Bleiacetat einen rein weifsen amorphen Niederschlag giebt.

Es liegt nicht in meinem Interesse, die Ursache der Reaction aufzusuchen, und es genügt mir, die Unbrauchbarkeit der Hofmann'schen Phosphorreaction nachgewiesen zu haben.

Leipzig, den 5. Februar 1863.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Zimmtsäure;

(Briefliche Mittheilung von E. v. Gorup-Besanez an J. v. Liebig.)

Ich habe Herrn Adolf Schmitt aus Frankfurt a. M. veranlafst, die Einwirkung des Broms auf Zimmtsäure in meinem

Laboratorium näher zu studiren. Er hat gefunden, dafs dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur 2 Aeq. Brom aufnimmt, und sich in eine krystallisirbare Säure von der Formel $C_{18}H_8Br_2O_4$ verwandelt. Aus dieser Säure läfst sich durch Natriumamalgam das Brom mit Leichtigkeit eliminiren, es tritt dafür Wasserstoff ein, und man erhält eine krystallisirbare aromatische Säure von der Formel $C_{18}H_{10}O_4$; das durch directe Aufnahme bromirte Product erscheint demnach als ein Substitutionsproduct dieser letzteren Säure, die ihrer Zusammensetzung nach das zwischen der Toluylsäure und der Cuminsäure liegende bisher noch fehlende Glied der Benzoylreihe sein konnte. Mit dem näheren Studium dieser Säure ist Herr Schmitt gegenwärtig beschäftigt. Die bisherigen Resultate seiner Untersuchung hat derselbe zum Gegenstand seiner Inauguraldissertation gemacht. Eine ausführliche Mittheilung darüber wird demnächst an die Redaction der Annalen eingesendet werden.

Erlangen, den 12. April 1863.

Vorläufige Notiz über Nitrodracylsäure;

von Dr. *J. Wilbrand* und Dr. *F. Beilstein.*

Glénard und Boudault*) erhielten durch Behandeln des Toluols mit rauchender Salpetersäure eine krystallisirte Säure, der sie die Formel $C_{16}H_6NO_8$ beilegten und Nitrodracylsäure nannten. Gerhardt sprach die Vermuthung

*) Diese Annalen XLVIII, 344.

aus *), diese Säure möchte nichts anderes als Nitrobenzoësäure sein, zumal da es Hofmann gelungen war **), durch Behandeln des Toluols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure letzteres zu Benzoësäure zu oxydiren. Gerhardt's Vermuthung mufste bedeutend an Wahrscheinlichkeit gewinnen, seitdem Fittig die Beobachtung machte ***), dafs Toluol auch beim Oxydiren mit verdünnter Salpetersäure Benzoësäure liefere. Um so gröfser war unsere Ueberraschung, als wir fanden, dafs Nitrodracylsäure allerdings die Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure besitzt, aber in allen Eigenschaften von der letzteren verschieden ist. Vielleicht ist Nitrodracylsäure nur Nitrosalylsäure, dann hätte man aber bei der Oxydation des Toluols das Auftreten von Salylsäure erwarten sollen. Fittig's Versuche widersprechen dem entschieden. Die ausführliche Mittheilung unserer Versuche behalten wir uns vor.

Laboratorium in Göttingen, April 1863.

---

*) Gerhardt, Traité IV, 392.

**) Diese Annalen XCVII, 207.

***) Diese Annalen CXX, 222.

Ausgegeben am 16. Mai 1863.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXVI. Bandes drittes Heft.

Ueber das Cumarin aus dem Steinklee (Melilotus officinalis);

von *C. Zwenger* und *H. Bodenbender.*

In einer früheren Abhandlung*) wurde schon darauf aufmerksam gemacht, dafs die Angaben der verschiedenen Chemiker über die Eigenschaften und Zusammensetzung des Cumarins je nach seinem Ursprung bedeutend differirten, und daraus geschlossen, dafs die betreffenden Körper nicht wohl identisch sein könnten. Das Cumarin aus den Tonkabohnen schmilzt nach den dort mitgetheilten Versuchen im trockenen Zustand bei 67° C. und unter Wasser bei 59° C., während das aus den Fahamblättern und aus dem Steinklee dargestellte Cumarin erst bei 120° C. [Gobley] schmelzen und auch eine andere procentische Zusammensetzung [Guillemette**), Gobley***)] besitzen soll. Diese widersprechenden Angaben bestimmten uns, eine genaue Untersuchung zunächst des Cumarins aus Melilotus officinalis vorzunehmen.

*) Zwenger und Dronke, in diesen Annalen CXXIII, 147.

**) Journal de Pharmacie [2] XXI, 172.

***) Journal de Pharmacie [3] XVII, 348.

Kocht man den fein zerschnittenen Steinklee mit Wasser aus und dampft die colirte Flüssigkeit im Anfang über freiem Feuer und später im Wasserbade zur dünnen Extractconsistenz ein, so erhält man durch Ausziehen des Rückstandes mit Aether, der unter häufigem Schütteln so oft darauf einwirken mufs, bis er keine saure Reaction mehr zeigt, das sogenannte Cumarin vollständig in Lösung. Nach der Entfernung des Aethers durch Destillation bleibt eine grüngefärbte, theils schmierige, theils krystallinische Masse zurück, die bei wiederholtem Auskochen mit vielem Wasser bis auf einen verhältnifsmäfsig geringen Rückstand sich löst. Aus der erhaltenen gelblich gefärbten Lösung schiefsen, wenn dieselbe sehr verdünnt war, langsam grofse, wohlausgebildete Krystalle an, während aus concentrirter Lösung beim Erkalten unter milchiger Trübung erst ölartige Tropfen sich ausscheiden, die aber gleichfalls nach und nach krystallinisch erstarren. In der Mutterlauge findet sich hauptsächlich eine neue krystallisirbare Säure im freien Zustand, die wir vorläufig Melilotsäure nennen wollen, und neben dieser in geringer Menge ein saures Oel, dessen ammoniakalische Lösung beim längeren Stehen an der Luft, selbst im ganz verdünnten Zustand, sich smaragdgrün zu färben die Eigenschaft besitzt. Die abfiltrirten Krystalle lassen sich durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Kohle und etwas Weingeist leicht rein gewinnen. Sie zeigen dann beim Umkrystallisiren während des Erkaltens keine milchige Trübung mehr, und rufen mit Ammoniak übergossen zwar eine grünlich fluorescirende Flüssigkeit, aber keine eigentlich grüne Färbung hervor. Die Ausbeute ist nicht ganz unbedeutend; 25 Pfund trockenes Kraut, das alt und aus dem Handel bezogen war, gaben ungefähr 6 Gramme reiner Substanz.

Dieser Körper krystallisirt in farblos durchsichtigen, scheinbar rhomboïdischen Tafeln*), oder, wenn er sich rasch ausgeschieden hat, in feinen seideglänzenden Nadeln, die in gröfserer Menge einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigen. Er hat einen gewürzhaften bitteren Geschmack und besitzt bei gewöhnlicher Temperatur kaum einen Geruch, aber schon beim gelinden Erwärmen riecht er dem Cumarin aus den Tonkabohnen durchaus gleich, nur vielleicht etwas schwächer. Auch verhält er sich gegen die gewöhnlichen Auflösungsmittel dem letzteren im Allgemeinen ziemlich ähnlich. In kaltem Wasser ist er nur wenig, in kochendem etwas leichter löslich; sehr leicht löst er sich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung reagirt deutlich sauer und giebt in der Kälte mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen gelblich-weifsen, in der Wärme einen rein gelben Niederschlag, der sich aber in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder vollständig löst. Durch neutrales essigsaures Bleioxyd kann gleichfalls ein gelber Niederschlag hervorgerufen werden, wenn die Lösung mit Ammoniak übersättigt und gekocht wird; eine Reaction übrigens, die auch dem aus den Tonkabohnen dargestellten Cumarin zukommt. Eisenchlorid erzeugt einen rothbraunen Niederschlag, Eisenoxydulsalze bringen dagegen weder einen Niederschlag noch eine Färbung hervor. Auch von anderen Metallsalzen wird die Lösung nicht gefällt. Salpetersaures Silberoxyd wird beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak reducirt. Eben so erfährt Goldchlorid in der Wärme eine starke, dagegen eine alkalische Kupferoxydlösung nur eine schwache Reduction. Er schmilzt beim langsamen Erhitzen unter Luftzutritt noch nicht bei einer Temperatur, die über 200° C. liegt, obgleich

*) Die krystallographische Bestimmung derselben wird später von meinem Freund A. Knop in Gieſsen mitgetheilt werden. Z.

er sich schon viel früher bei sehr anhaltendem Erwärmen vollständig verflüchtigen läfst. Hierbei entwickelt sich im Anfang, indem zugleich die Krystalle weifs und undurchsichtig werden, in hohem Grade der Geruch nach Cumarin, der aber immer schwächer wird, je länger die Hitze einwirkt und je höher die Temperatur steigt, bis zuletzt ein Geruch sich zeigt, der entschieden an den des Zimmtöls erinnert. Beim raschen Erhitzen schmelzen dagegen die Krystalle leicht zu einem farblosen Oel, das beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Dieselbe leichte Schmelzbarkeit zeigen die Krystalle auch beim langsamen Erhitzen, wenn sie in einer engen verschlossenen Röhre erwärmt werden. Ihr Schmelzpunkt liegt dann im ersteren Falle bei etwa 128° C., im letzteren bei ungefähr 125° C. In einer zur Lösung unzureichenden Menge von Wasser schmelzen sie schon bei einer dem Kochpunkt des Wassers nahe liegenden Temperatur, nämlich bei 98° C.

Das Cumarin aus dem Steinklee unterscheidet sich demnach wesentlich von dem Cumarin aus den Tonkabohnen durch seine saure Reaction, durch sein Verhalten in der Wärme und durch seine Fähigkeit, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd und mit Eisenchlorid Niederschläge zn erzeugen.

I. 0,1690 Grm. lufttrockener Krystalle gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,4268 Grm. Kohlensäure und 0,0784 Grm. Wasser.

II. 0,1568 Grm. Substanz von einer zweiten Darstellung gaben 0,3968 Grm. Kohlensäure und 0,075 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	68,86	69,01
Wasserstoff	5,15	5,31
Sauerstoff	25,99	25,68
	100,00	100,00.

Daraus berechnen wir die Formel $C_{36}H_{16}O_{10}$:

			berechnet	im Mittel
36 Aeq.	Kohlenstoff	216	69,23	68,93
16 „	Wasserstoff	16	5,12	5,23
10 „	Sauerstoff	80	25,65	25,84
		312	100,00	100,00

Was den Character dieses Körpers betrifft, so erkannten wir bald, dafs derselbe auffallender Weise eine salzartige Verbindung des gewöhnlichen Cumarins mit der schon erwähnten neuen Säure, der wir den Namen Melilotsäure gegeben haben, darstellt. Uebergiefst man nämlich die Krystalle in der Kälte mit Ammoniak, so tritt sofort eine Zersetzung der Verbindung ein; es löst sich die Säure mit grofser Leichtigkeit in dem Ammoniak auf, während das Cumarin, das in kaltem verdünntem Ammoniak nur in geringer Menge löslich ist, gröfstentheils ungelöst zurückbleibt. Das mit Wasser ausgewaschene und umkrystallisirte Cumarin zeigte dann alle Eigenschaften des Cumarins aus den Tonkabohnen. Es krystallisirte in farblosen vierseitigen Säulen, schmolz bei 67° C., reagirte vollkommen neutral, entwickelte bei gewöhnlicher Temperatur den bekannten aromatischen Geruch und gab, mit Ausnahme des oben erwähnten Falles, mit keinem Metallsalz einen Niederschlag. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildete sich Salicylsäure.

0,202 Grm. dieser Krystalle gaben im lufttrockenen Zustande mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,544 Grm. Kohlensäure und 0,0801 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet nach der Formel $C_{18}H_6O_4$
Kohlenstoff	73,44	73,97
Wasserstoff	4,40	4,11
Sauerstoff	22,16	21,96
	100,00	100,00.

Die Identität dieses Körpers mit dem Tonka-Cumarin steht demnach unzweifelhaft fest.

Aus einer Lösung des melilotsauren Cumarins kann durch Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyd der andere Bestandtheil dieser Verbindung, die Melilotsäure, ziemlich vollständig ausgefällt werden. Nur ist hierbei ein Ueberschufs des Fällungsmittels sorgfältig zu vermeiden, und eben so darf die Filtration, wenn die Lösung warm gefällt wurde, erst nach längerem Stehen der Flüssigkeit vorgenommen werden, weil sonst in beiden Fällen ein Verlust an Säure eintreten würde. Auch wird ein Theil des melilotsauren Cumarins immer unzersetzt und wie es scheint in chemischer Verbindung mit dem Bleioxyd niedergeschlagen. Da die freie Melilotsäure durch Bleiessig gleichfalls gefällt wird, so erhält man alle Melilotsäure, die gebundene sowohl wie die freie, als melilotsaures Bleioxyd ausgeschieden, wenn die wässerige Auskochung des oben erwähnten ätherischen Rückstandes direct mit diesem Fällungsmittel versetzt wird. Den erhaltenen Niederschlag wascht man erst mit Wasser und nach dem Trocknen, um das freie Cumarin sicher zu entfernen, mit Alkohol und Aether aus, zersetzt ihn nach dem Anrühren mit warmem Wasser durch Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Ausscheidung ölartiger Tropfen ein. Die rückständige Flüssigkeit erstarrt mit der Zeit gröfstentheils zu einer bräunlich gefärbten Krystallmasse, die durch Pressen zwischen Fliefspapier, durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Thierkohle, durch Umkrystallisiren aus Weingeist und durch wiederholtes Fällen mit Bleiessig u. s. w. gereinigt werden kann.

Die Melilotsäure erscheint in farblos durchsichtigen, dendritischen Aggregaten kleiner Prismen, die in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind. Die Lösungen reagiren stark sauer und färben selbst in ganz verdünntem Zustand blaues Lackmuspapier noch deutlich roth. Sie besitzt bei gewöhnlicher Temperatur einer schwach aromatischen Geruch

und hat einen adstringirend sauren Geschmack. Bei 82° C. schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder rasch krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sie sich ohne Rückstand zu hinterlassen, indem sie dabei in Wasser und ein nach Zimmtöl riechendes Oel zerfällt. Das Oel reagirt neutral, ist in Wasser schwer löslich und bildet bei längerer Berührung mit demselben wieder von Neuem Melilotsäure. Die Melilotsäure zerfällt also beim Erhitzen vollständig in ihr Anhydrid und Wasser. In Alkalien und Ammoniak gelöst erzeugt sie eine grüne fluorescirende Flüssigkeit. Durch Salpetersäure wird sie hauptsächlich in Pikrinsäure umgewandelt. Sie treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen in der Wärme mit Leichtigkeit aus und löst selbst Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf. Ihre Salze sind meistens krystallisirbar und mit wenigen Ausnahmen in Wasser und Weingeist leicht löslich. Dieselben reagiren gewöhnlich sauer, so namentlich das Blei-, Kalk-, Silber- und Ammoniaksalz. Durch neutrales essigsaures Bleioxyd wird die freie Säure nicht gefällt, wohl aber, wie schon erwähnt, durch Bleiessig. Eisenchlorid erzeugt beim Erwärmen einen rothbraunen Niederschlag. Andere Metallsalze rufen, wegen der Leichtlöslichkeit ihrer Salze, keine Fällung hervor.

Es ist nicht unsere Absicht, schon in vorliegender Abhandlung eine vollständige Characteristik der Melilotsäure und ihrer Salze zu liefern; wir wollen nur die Analysen der freien Säure und ihres Bleisalzes hier mittheilen, um zunächst die empirische Formel der Melilotsäure und in Folge dessen die Formel für das melilotsaure Cumarin feststellen zu können.

I. 0,195 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Melilotsäure gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,4656 Grm. Kohlensäure und 0,108 Grm. Wasser.

II. 0,2366 Grm. Säure von einer zweiten Darstellung gaben 0,569 Grm. Kohlensäure und 0,1332 Grm. Wasser.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{18}H_{10}O_6$, die in 100 Theilen giebt :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	65,06	65,10	65,56
10 „	Wasserstoff	10	6,00	6,15	6,25
6 „	Sauerstoff	48	28,94	28,75	28,19
		166	100,00	100,00	100,00.

Melilotsaures Bleioxyd. — Aus einer wässerigen Lösung der Melilotsäure wird durch basisch-essigsaures Bleioxyd ein schwerer, weifser, krystallinischer Niederschlag gefällt, der in einem Ueberschufs des Bleiessigs wieder löslich ist. Nach der Fällung reagirt die darüberstehende Flüssigkeit noch deutlich sauer. Das entstandene melilotsaure Bleioxyd ist in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich und läfst sich daher ohne Verlust auswaschen. In kochendem Wasser und Alkohol löst es sich nur in geringer Menge auf, krystallisirt aber beim Erkalten in kleinen, farblosen, durchsichtigen, flach prismatischen Krystallen vollständig wieder aus. Das Bleisalz läfst sich defswegen unter allen Salzen der Melilotsäure am Leichtesten rein gewinnen. Die Krystalle reagiren sauer und verlieren bei 100° C. nichts an Gewicht.

I. 0,431 Grm. bei 100° C. getrocknetes Bleisalz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,6334 Grm. Kohlensäure und 0,1366 Grm. Wasser.

II. 0,337 Grm. Substanz hinterliefsen 0,1414 Grm. Bleioxyd = 38,93 pC. Blei.

III. 0,4154 Grm. Substanz gaben 0,1733 Grm. Bleioxyd = 38,70 pC. Blei.

Daraus berechnet sich für das melilotsaure Bleioxyd die Formel $C_{18}H_9PbO_6$, die in 100 Theilen giebt :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
18 Aeq.	Kohlenstoff	108,0	40,22	40,06	—	—
9 „	Wasserstoff	9,0	3,35	3,52	—	—
1 „	Blei	103,5	38,54	—	38,93	38,70
6 „	Sauerstoff	48,0	17,89	—	—	—
		268,5	100,00.			

Die Melilotsäure ist, wie aus vorstehenden Analysen hervorgeht, nach der Formel $C_{18}H_{10}O_6$ zusammengesetzt; addirt man hierzu die Formel des Cumarins $C_{18}H_6O_4$, so erhält man dieselbe Formel, die wir für das melilotsaure Cumarin gefunden haben, nämlich $C_{36}H_{16}O_{10}$. Die Melilotsäure hat sich demnach mit dem Cumarin ohne Ausscheidung von Wasser zu gleichen Aequivalenten verbunden.

Freies Cumarin haben wir in dem von uns untersuchten Steinklee nicht finden können, obgleich es wohl möglich ist, dafs es namentlich in der jungen frischen Pflanze vorkommt. Ueberhaupt ist das unverbundene Cumarin bis jetzt nur sicher in den Tonkabohnen und im Waldmeister [Bleibtreu *)] aufgefunden worden; alle anderen, durch keine Analysen unterstützten Angaben über dessen Vorkommen im freien Zustand sind nach dem Resultat unserer Untersuchung defshalb mit einiger Vorsicht aufzunehmen. Gewifs ist, dafs die Gartenraute **) und die Fahamblätter kein reines Cumarin enthalten; ob aber dasselbe dort mit Melilotsäure, oder vielleicht mit einer andern Säure verbunden vorkommt, mufs einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Bei der Analyse des Cumarins aus den Fahamblättern erhielt Gobley 76,12 pC. Kohlenstoff und 4,12 pC. Wasserstoff, also Zahlen, die mit den unseren so wenig übereinstimmen, dafs man

*) Diese Annalen LIX, 180.

**) Zwenger und Dronke, in diesen Annalen CXXIII, 148.

auf eine andere Zusammensetzung bestimmt schliefsen müfste, wenn nicht auch Guillemette beinahe die gleichen Zahlen bei der Analyse des sogenannten Cumarins aus dem Steinklee gefunden hätte.

Die Melilotsäure ist wahrscheinlich zweibasisch. Das leichte Zerfallen in Anhydrid und in Wasser beim Erhitzen und die Bildung sauer reagirender Salze weist wenigstens deutlich darauf hin. Sie ist nach der allgemeinen Formel $C_nH_{n-8}O_6$ zusammengesetzt und gehört demnach der Salicylsäurereihe an. Mit der von Hlasiwetz entdeckten Phloretinsäure ist sie isomer. Von der Cumarsäure ($C_{18}H_8O_6$) unterscheidet sie sich nur durch 2 Aeq. Wasserstoff, die sie mehr enthält. Es liegt defswegen nahe, die Melilotsäure als Hydrocumarsäure zu betrachten, ein Name, der aber erst dann seine volle Berechtigung erhalten wird, wenn es uns gelingen sollte, die eine Säure in die andere umzuwandeln.

In einer zweiten Abhandlung werden wir die Resultate unserer in dieser Richtung angestellten Versuche mittheilen und die Salze und einige Abkömmlinge dieser neuen Säure genauer beschreiben.

Gewinnung des Thalliums aus einem Flugstaube, der sich bei Verarbeitung von Pyriten aus Theux, in einer Schwefelsäurefabrik unweit Stolberg bei Aachen, dicht hinter den Kiesöfen in einem Kanale abgesetzt hatte;

von *R. Böttger.*

Gleich nach Beendigung des S. 175 dieses Bandes der Annalen stehenden Aufsatzes erhielt ich von meinem sehr

verehrten Freunde, Dr. Hasenclever in Aachen, eine reichliche Quantität einer Art Flugstaub, welcher sich in obengenannter Fabrik bei der Erzeugung von schwefliger Säure aus belgischen Pyriten in einem weiten Kanale dicht hinter den Kiesöfen angesammelt hatte, und nach vorläufig angestellter spectralanalytischer Untersuchung eine reichliche Ausbeute an Thallium zu versprechen schien. Derselbe hat eine blafsröthliche Farbe, erscheint ziemlich trocken, besteht gröfstentheils aus schwefelsaurem Zinkoxyd, schwefelsaurem *Eisenoxyd*, untermischt mit etwas schwefelsaurem Thalliumoxyd, Kohlentheilchen, Sand u. s. w. — Auf zweierlei Art gelang es mir, daraus das Thallium, fast bis auf die letzte Spur, mit Leichtigkeit zu gewinnen.

Kocht man nämlich in einer Porcellanschale den aufs *allerfeinste* zerriebenen Flugstaub mit dem vierfachen Gewichte destillirten Wassers tüchtig aus, legt dann in das wiederum vollkommen erkaltete ziemlich sauer reagirende Filtrat mehrere dicke Stangen (nicht dünne Bleche) reinen Zinks, so sieht man schon innerhalb 8 bis 12 Stunden alles darin enthaltene Thallium in Gestalt eines schweren, lockeren, schwarzen Pulvers, welches zum Theil auch die Zinkstangen dicht umkleidet, sich absetzen. Gleichzeitig scheidet sich während dieser Zeit auch etwas Zinkoxydhydrat mit ab, welches jedoch wegen seiner geringeren Schwere leicht von jenem Metallstaube durch Abschwemmen mit Wasser entfernt werden kann. Man hat dann nach dem gehörigen Auswaschen des Thalliumpulvers nur nöthig, dasselbe in verdünnter Schwefelsäure (unter Hinzufügung einiger Tropfen Salpetersäure) in der Siedehitze aufzulösen, die Lösung bis zur Trockene abzudampfen, wiederum in siedendem Wasser aufzunehmen und in die erkaltete reine säurefreie schwefelsaure Thalliumlösung dann von neuem einige Stücke destillirten Zinks einzutragen. Schon nach Verlauf von etwa $^1/_2$ Stunde wird sich

das Thallium, und zwar oft in schönen metallisch glänzenden Nadeln, bis auf die letzte Spur abgeschieden haben. Die Ausbeute an reinem Thallium war eine aufserordentlich grofse, sie betrug nahezu $^1/_2$ bis $^3/_4$ Procent.

Nach der zweiten von mir in Ausführung gebrachten, im Ganzen genommen eine etwas geringere Ausbeute von Metall gebenden Methode, kocht man den ganz fein zerriebenen Flugstaub mit Wasser aus, filtrirt, neutralisirt das in's Sieden gebrachte Filtrat, unter stetem Umrühren, mit kohlensaurem Natron, und zwar bis zu stark vorwaltender alkalischer Reaction, fügt hierauf eine nicht zu spärliche Menge unterschwefligsaures Natron hinzu, kocht einigemale auf, filtrirt und leitet dann durch das Filtrat einen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases. Durch nachheriges schwaches Erhitzen der Flüssigkeit sondert sich das anfangs in feinen Partikelchen auftretende Schwefelthallium in dicken Flocken ab. Man süfst es hierauf aus und verarbeitet es dann auf die im vorigen Aufsatze angegebene Weise zu Metall.

Da das feuchte Schwefelthallium sich ungemein schnell säuert, respective zersetzt, so thut man gut, es bei Zutritt der Luft nicht länger auf einem Papierfilter auszusüfsen, als eben zu seiner Reindarstellung nöthig ist.

Den durch die Neutralisation mittelst kohlensaurem Natron erhaltenen ockergelben, gröfstentheils aus kohlensaurem Zink und Eisenoxyd bestehenden, aber noch immer etwas thalliumhaltigen Rückstand kocht man von neuem mit einer etwas concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron aus, filtrirt, setzt dem Filtrate einige Tropfen Aetznatronlösung zu und leitet dann durch dasselbe einen Strom Schwefelwasserstoff. Diese letztere Methode dürfte sich, schon wegen der geringeren Ausbeute von Thallium, die sie giebt, und der Beanspruchung einer längeren Zeitdauer, weniger empfehlen, als die vorhin erwähnte.

Ueber schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe aus der Reihe C^nH^{2n};

von Privatdocent Dr. *Aug. Husemann.*

Seit dem Jahre 1856, in welchem Wurtz die interessante Entdeckung der zweiatomigen Glycolalkohole machte, haben die Kohlenwasserstoffe von der Formel C^nH^{2n} im erhöhten Grade die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch genommen. Während Wurtz, Simpson, Lourenço u. m. A. innerhalb weniger Jahre zahlreiche sauerstoffhaltige Verbindungen derselben darstellten, untersuchte Hofmann namentlich die vom Typus Ammoniak sich ableitenden Glieder. Die nachfolgenden Mittheilungen beziehen sich auf die im Ganzen noch wenig gekannten schwefelhaltigen Abkömmlinge jener Radicale.

Im Juliheft des vorigen Jahrgangs dieser Annalen beschrieb ich den Sulfokohlensäure-Aethylenäther, $\left.\begin{matrix}CS\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2$. Die weitere Beschäftigung mit demselben führte zu einigen neuen Verbindungen, die zum Theil der Einwirkung von Salpetersäure ihre Entstehung verdanken, theils durch Behandlung jenes Aethers mit Aethylenbromür erhalten wurden.

Oxysulfokohlensäure-Aethylenäther, $\left.\begin{matrix}CS\\C^2H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\S\end{matrix}$. — Läfst man mäfsig verdünnte Salpetersäure bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur einige Tage auf Sulfokohlensäure-Aethylenäther einwirken, so verwandelt sich dieser unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure in eine weifse Krystallmasse von Oxysulfokohlensäure-Aethylenäther. Diese Art der Entstehung des letzteren bedarf keiner weiteren Erklärung. Complicirter ist eine andere früher von mir beob-

achtete Bildungsweise. Es ist nöthig, hier zu anticipiren, dafs ein weiter unten zu beschreibender Körper, das Diäthylensulfür, $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2$, auf eine Weise erhalten werden kann, die in der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}CS\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^4\\Br^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CS\\Br^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2$$

Aethylensulfocarbonat — Aethylenbromür — Sulfocarbonylbromür — Diäthylensulfür

ihren Ausdruck findet. Treffen nun die aus dieser Wechselwirkung neu hervorgehenden Producte Sulfocarbonylbromür und Diäthylensulfür im Entstehungsmoment mit Wasser zusammen, so erfolgt eine weitere Umsetzung nach folgender Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2 + 2\left.\begin{matrix}CS\\Br^2\end{matrix}\right\} + 2\,H^2O = 2\left.\begin{matrix}CS\\C^2H^4\end{matrix}\right|\begin{matrix}O\\S\end{matrix} + 4\,HBr.$$

Schon beim Erhitzen von nicht völlig trockenem Aethylensulfocarbonat mit Aethylenbromür werden geringe Mengen des Aethylenoxysulfocarbonats gebildet; bringt man aber jene beiden Körper mit der aus den obigen Gleichungen sich ergebenden Wassermenge in eine mit aufsteigendem Kühlrohr versehene Retorte, erhitzt mehrere Stunden hindurch auf 150 bis 180° C. und destillirt darauf die gebildeten Producte im Wasserstoffstrome ab, so erstarrt das ölige Destillat an einem kühlen Orte zu einer Krystallmasse, in welcher die Menge des Oxysulfocarbonats beträchtlich diejenige des Diäthylensulfürs überwiegt.

Weit einfacher und ergiebiger übrigens als diese Art der Darstellung ist der zuerst genannte Weg, die Anwendung von Salpetersäure. Nachdem die gelben Krystalle des Sulfocarbonats sich in eine weifse Krystallmasse von Oxysulfocarbonat verwandelt haben, prefst man zwischen Fliefspapier ab und krystallisirt einigemal aus Alkohol um. Man erhält alsdann zolllange, sehr dünne, schmale, völlig rectanguläre, orthorhombische Tafeln, die bei 31° C. schmelzen, im Was-

serstoffstrome unzersetzt destillirt werden können, weit weniger unangenehm riechen als das Sulfocarbonat, und sich in Wasser nicht, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzin lösen. Aus den drei zuletzt genannten Lösungsmitteln krystallisirt das Oxysulfocarbonat nicht, sondern bleibt beim Verdunsten derselben als farbloses Oel zurück, das erst, wenn man einen Krystall desselben Körpers hineinwirft, plötzlich krystallinisch erstarrt.

Die Analysen führten zu der oben mitgetheilten Formel:

I. 0,2656 Grm. gaben 0,2926 Grm. CO^2 und 0,0825 Grm. H^2O.

II. 0,2978 Grm. gaben 1,156 Grm. SBa^2O^4.

III. 0,191 Grm. gaben 0,748 Grm. SBa^2O^4.

	Berechnet für $C^3H^4S^2O$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C^3	36	30,00	30,045	—	—
H^4	4	3,33	3,45	—	—
S^2	64	53,33	—	53,39	53,42
O	16	13,34	—	—	—
	120	100,00.			

Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, in erhöhter nur sehr langsam auf diesen Körper ein. Zwar konnte das Auftreten von Aethylenmercaptan mit Bestimmtheit nachgewiesen werden, da dieses einen höchst characteristischen, äufserst penetranten Geruch besitzt und beim Stehen seiner alkoholischen Lösung an der Luft in Schwefelwasserstoff und unlösliches amorphes weifses Aethylensulfür (C^2H^4S) zerfällt, auch war gleich von vornherein eine gewisse Menge des letzteren entstanden; dagegen gelang es mir nicht, das nur in kleiner Quantität gebildete stickstoffhaltige Product, welches vermuthlich zum Aethylenoxysulfocarbonat in der nämlichen Beziehung steht, wie das Xanthogenamid zum Aethyloxysulfocarbonat (Xanthogensäure-Aethyl-

äther) in der zur Analyse erforderlichen Menge und Reinheit zu erhalten.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Oxysulfocarbonat in der Wärme in *äthylenschweflige Säure* und Schwefelsäure.

Aethylenschweflige Säure (Disulfätholsäure), $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^4,H^2\end{matrix}\right\}O^4$. — Zur Darstellung dieser Säure kann statt der vorhergehenden Verbindung natürlich auch direct Sulfokohlensäure-Aethylenäther der Behandlung mit sehr concentrirter Salpetersäure unterworfen werden. Sie wurde übrigens schon 1856 von Hofmann und Buckton entdeckt und unter dem Namen „Disulfätholsäure“ in die Wissenschaft eingeführt. Diese Chemiker hatten sie durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Propionamid und Propionitril erhalten und bald darauf lehrte Buff ihre Darstellung durch Behandlung von Aethylenrhodanür mit Salpetersäure. Unsere Kenntnifs von dieser Säure erstreckt sich indefs nur auf einige wenige Angaben über drei oder vier Neutralsalze derselben (man vgl. diese Annalen C, 148 bis 150 und 232 bis 234). Ich hielt es daher nicht für überflüssig, ihre Untersuchung noch einmal wieder aufzunehmen, um so mehr, als ihre Entstehung aus Aethylensulfocarbonat einen sehr bequemen Weg abgab, sie in gröfserer Menge darzustellen.

I. 0,4405 Grm. gaben 0,202 Grm. CO^2 und 0,131 Grm. H^2O.

II. 0,221 Grm. gaben 0,103 Grm. CO^2 und 0,068 Grm. H^2O.

III. 0,375 Grm. gaben 0,9028 Grm. SBa^2O^4.

	Berechnet für $C^2H^6S^2O^6$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C^2	24	12,631	12,508	12,715	—
H^6	6	3,158	3,303	3,416	—
S^2	64	33,680	—	—	33,07
O^6	96	40,531	—	—	—
	190	100,000.			

Da der gefundene Procentgehalt gut mit dem sich berechnenden übereinstimmte, da ich aufserdem beobachtet hatte, dafs Aethylsulfocarbonat bei gleicher Behandlung mit Salpetersäure sich in *äthylschweflige Säure* verwandelt, da endlich Zusammensetzung und Eigenschaften des Baryum-, Silber- und Ammoniumsalzes mit den von Hofmann und Buckton und von Buff gemachten Angaben im Einklang waren, so konnte ich nicht darüber im Zweifel sein, dafs die von mir erhaltene Säure die Disulfätholsäure jener Chemiker sei.

Die zu den mitgetheilten Analysen verwandte Säure war in der Weise dargestellt, dafs die Auflösung des Aethylensulfocarbonats in rauchender Salpetersäure so lange im Wasserbade erwärmt und darauf unter wiederholtem Wasserzusatz verdunstet wurde, bis keine Entwickelung salpetriger Dämpfe mehr stattfand und der Ueberschufs der Salpetersäure möglichst verjagt war. Die saure Flüssigkeit wurde dann mit basisch-kohlensaurem Blei gesättigt, vom schwefelsauren Blei abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht. Nachdem die milchweifsen warzigen Krystalle von äthylenschwefligsaurem Blei durch Schwefelwasserstoff zersetzt waren, blieb beim vorsichtigen Verdunsten der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit ein stark saures, syrupdickes, farbloses Fluidum, welches unter einer Glasglocke über Schwefelsäure in kurzer Zeit zu einer weifsen, strahlig-krystallinischen Masse erstarrte. Diese enthielt nach längerem Trocknen bei 100° kein Krystallwasser mehr und wurde in solchem Zustande zu den Analysen verwandt. Die blofs über Schwefelsäure getrocknete Säure enthält 1 Molecul ($H^2\Theta$) Krystallwasser. Entwässert sowohl als wasserhaltig ist die äthylenschweflige Säure so aufserordentlich hygroscopisch, dafs sie in wenigen Minuten an der Luft völlig zerfliefst. Die wasserleere Säure schmilzt bei 94° C., erstarrt aber erst wieder

bei 60° C. Die nur über Schwefelsäure getrocknete beginnt schon bei 60° C. zu schmelzen, aber die Verflüssigung ist erst bei 94° C. eine vollständige. In höherer Temperatur zerfällt sie. Aufser von Wasser wird sie auch von Alkohol leicht gelöst. — Ihre Salze sind fast sämmtlich leicht löslich und gut krystallisirbar. Sie werden durch Auflösen der Metalloxyde oder Metallcarbonate in der freien Säure erhalten. Saure Salze sind ungemein schwierig darzustellen.

Das *neutrale Kaliumsalz*, $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^4,\ K^2\end{matrix}\right\}O^4$, bildet dicke, farblose, vierseitige, klinorhombische, durch das basische Pinakoïd begrenzte Prismen und enthält kein Krystallwasser.

0,368 Grm., welche auch nach längerem Trocknen bei einer Temperatur von 140° nichts an Gewicht verloren hatten, hinterliefsen nach heftigem Glühen 0,239 Grm. SK^2O^4.

	Berechnet	Gefunden
K	29,38	29,15.

Das *saure Kaliumsalz*, $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^4,\ HK\end{matrix}\right\}O^4 + 1^1/_2\,H^2O$, schiefst in weifsen, harten Krystallkrusten an, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit einem grofsen Ueberschufs der freien Säure versetzt und, ohne zu erwärmen, über Schwefelsäure verdunstet. Dunstet man die Lösung des sauren Salzes im Wasserbade ein, so krystallisirt beim Erkalten neutrales Salz heraus. Das Krystallwasser läfst sich bei 120° vollständig austreiben.

0,5835 Grm. verloren bei 120° 0,059 Grm. an Gewicht und hinterliefsen nach dem Glühen, das unter Behandlung mit Schwefelsäure und mit kohlensaurem Ammoniak einige Male wiederholt wurde, 0,201 Grm. SK^2O^4.

	Berechnet	Gefunden
H^2O	10,59	10,11
K	15,28	15,48.

Das neutrale *Natriumsalz*, $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^4,\ Na^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2^1/_2\,H^2O$, gehört zu den am schönsten krystallisirenden Salzen der äthylen-

schwefligen Säure. Es bildet höchst regelmäfsig ausgebildete, wasserklare Achtflächner des orthorhombischen Systems, Combinationen von $\infty P . \breve{P}\infty$. Das Krystallwasser geht bei 100° fort.

0,537 Grm. verloren bei 100 bis 120° 0,1055 Grm. an Gewicht und lieferten 0,2705 Grm. SNa^2O^4.

	Berechnet	Gefunden
H^2O	19,61	19,64
Na	16,48	16,32.

Das neutrale *Ammoniumsalz*, $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^4, (NH^4)_2\end{matrix}\right\}O^4$, ist wasserfrei und krystallisirt in ausgezeichnet schönen, zolllangen, klinorhombischen Prismen, die nicht selten die einfache Combination $\infty P . P\infty$ sind. Mitunter ist statt des orthodiagonalen Domas nur die Endfläche vorhanden, bisweilen findet man auch beide Domen ausgebildet und hier und da beobachtet man auch ein verticales Pinakoïd. Es wurde schon von Buff analysirt. Ein saures Ammoniumsalz konnte ich nicht im Zustande der zur Analyse erforderlichen Reinheit erhalten.

Das neutrale *Kalksalz*, $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^4, Ca^2\end{matrix}\right\}O^4$, ist ebenfalls wasserfrei und bildet kleine, durchsichtige, sehr scharfe, nahezu quadratisch erscheinende, rhombische Täfelchen, denen vereinzelte prismatische Formen beigemengt sind. Seine Löslichkeit in Wasser ist geringer als die der vorhergehenden Salze.

0,611 Grm. verloren selbst bei 180° C. nichts an Gewicht und lieferten 0,265 Grm CCa^2O^3.

	Berechnet	Gefunden
Ca	17,54	17,34.

Das neutrale *Barytsalz* tritt in zweierlei Formen auf, wasserfrei und mit Krystallwasser.

Das *wasserfreie*, schon von Hofmann und Buckton dargestellte Salz entsteht immer, wenn man eine reine Lösung der äthylenschwefligen Säure mit kohlensaurem Baryt

neutralisirt und darauf im Wasserbade zur Krystallisation verdampft. Es bildet feine, weifse, klinorhombische Prismen, die noch bei 180° kein Wasser verlieren, aber in etwas höherer Temperatur sich unter Entwickelung empyreumatischer Dämpfe zersetzen.

I. 0,543 Grm. lieferten bei der *Baryt*bestimmung 0,387 Grm. SBa^2O^4.

II. 0,631 Grm. lieferten bei der *Schwefel*bestimmung 0,911 Grm. SBa^2O^4.

	Berechnet	Gefunden
Ba	42,19	41,87
S	19,68	19,81.

Das *wasserhaltige* Salz, $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^4, Ba^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2H^2O$, erhielt ich, als eine noch gelb gefärbte Auflösung von Aethylensulfocarbonat in der eben erforderlichen Menge rauchender Salpetersäure unmittelbar mit kohlensaurem Baryt gesättigt und nach der Filtration der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde. Die sehr allmälig entstandenen Krystalle bildeten kleine, ausgezeichnet scharfe, orthorhombische Octaëder, die vielfach zu scheibenförmigen Krystallaggregaten zusammengelagert sind. Sie sind weit schwerer löslich als das wasserfreie Salz und gehen auch bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht in dieses über. Bei 100 bis 120° getrocknet stimmen sie in ihrer Zusammensetzung völlig mit dem wasserfreien Salz überein.

I. 0,984 Grm. verloren bei 100 bis 120° an Gewicht 0,0955 Grm.

II. 0,4467 Grm. des *entwässerten* Salzes gaben bei der *Baryt*bestimmung 0,321 Grm. SBa^2O^4.

III. 0,4408 Grm. des *entwässerten* Salzes gaben bei der *Schwefel*bestimmung 0,643 Grm. SBa^2O^4.

	Berechnet für das wasserhaltige Salz	Gefunden
H^2O	9,96	9,80.

	Berechnet für das entwässerte Salz	Gefunden
Ba	42,19	42,08
S	19,68	20,01.

Das neutrale *Magnesiumsalz*, $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^4, Mg^2\end{matrix}\right\}O^4 + 3H^2O$, krystallisirt in farblosen, leicht löslichen, klinorhombischen Prismen und Tafeln. Von dem Krystallwasser geht die Hälfte bei 100°, die andere Hälfte aber erst bei 180° C. fort.

I. 0,753 Grm. verloren bei 100 bis 140° C. 0,0782 Grm., bei 170 bis 180° C. noch 0,0797 Grm., im Ganzen also 0,1579 Grm. an Gewicht.

II. 0,389 Grm. des *entwässerten* Salzes lieferten 0,201 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

	Berechnet für das wasserhaltige Salz	Gefunden	
		Gewichtsverlust bei 100-140°	Gesammtverlust
$1^1/_2$ Mol. Wasserverlust	10,15	10,38	—
3 „ „	20,30	—	20,96.

	Berechnet für das entwässerte Salz	Gefunden
Mg	11,32	11,17.

Das neutrale *Zinksalz*, $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^4, Zn^2\end{matrix}\right\}O^4 + 6H^2O$, bildet perlmutterglänzende, klinorhombische Täfelchen. Von dem Krystallwasser wird das letzte Sechstel erst bei 175° ausgetrieben. Es ist leicht löslich und nach dem Entwässern sehr hygroscopisch.

I. 1,250 Grm. verloren bei 100 bis 120° C. 0,315 Grm., bei 170 bis 175° C. noch 0,066 Grm., also im Ganzen 0,381 Grm. an Gewicht.

II. 0,473 Grm. des völlig entwässerten Salzes lieferten 0,1505 Grm. Zinkoxyd.

	Berechnet für das wasserhaltige Salz	Gefunden	
		Gewichtsverlust bei 100-120°	Gesammtverlust
5 Mol. Wasserverlust	24,93	25,2	—
1 „ „	29,91	—	30,48.

	Berechnet für das entwässerte Salz	Gefunden
Zn	25,69	25,51.

Das neutrale *Kupfersalz*, $\frac{S^2O^2}{C^2H^4, Cu^2}\Big\}O^4 + 4H^2O$, krystallisirt in hellblauen, durchsichtigen, klinorhombischen Prismen, an denen sich aufser den Flächen des Prismas meistens nur noch die basischen Endflächen finden. Es ist sehr löslich in Wasser. Von den 4 Mol. Krystallwasser, die es enthält, gehen $2^1/_2$ Mol. bei 100°, die letzten $1^1/_2$ Mol. aber erst bei 170° fort. Nach dem Verlust der ersten Wasserhälfte ist das Salz grün, das völlig entwässerte ist weifs.

I. 0,518 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100 bis 110° 0,071 Grm., bei 170° noch 0,044 Grm., zusammen also 0,115 Grm. an Gewicht.

II. 0,492 Grm. des völlig entwässerten Salzes lieferten 0,154 Grm. Cu^2O.

	Berechnet	Gefunden	
		Gewichtsverlust bei 100-120°	Gesammtverlust
$2^1/_2$ Mol. Wasserverlust	13,91	13,70	—
4 „ „	22,26	—	22,20.

	Berechnet für das entwässerte Salz	Gefunden
Cu	25,2	24,98.

Das neutrale *Bleisalz*, $\frac{S^2O^2}{C^2H^4, Pb^2}\Big\}O^4 + 1^1/_2\,HO$, stellt weifse, aus schlecht ausgebildeten Krystallblättchen von nicht bestimmbarer Form zusammengesetzte Krusten dar, die sich in Wasser leicht lösen. Das Krystallwasser wird bei 100° vollständig ausgetrieben.

0,923 Grm. verloren beim Trocknen 0,058 Grm. an Gewicht.

	Berechnet	Gefunden
H^2O	6,39	6,28.

Das *neutrale Silbersalz*, $\frac{S^2O^2}{C^2H^4, Ag^2}\Big\}O^4$, ist wasserfrei und krystallisirt in farblosen, dünnen, klinorhombischen Täfelchen,

die sich sehr leicht in Wasser lösen. Es wurde bereits von Hofmann und Buckton analysirt.

I. 0,803 Grm. hinterliefsen 0,429 Grm. metallisches Silber.

II. 0,491 Grm. gaben 0,108 Grm. CO^2 und 0,048 Grm. H^2O.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ag	53,46	53,42	—
C	5,94	—	5,98
H	0,99	—	1,08.

Ein *saures Silbersalz* von der Formel

$$\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^4, Ag^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^4, HAg\end{matrix}\right\}O^4 + 12\,H^2O$$

entsteht, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit einem beträchtlichen Ueberschufs der freien Säure versetzt und über Schwefelsäure verdunstet. Es bildet undurchsichtige, milchweifse, kugelige Krystallaggregate, die bei 120° ihren Wassergehalt vollständig verlieren. Das entwässerte Salz ist hygroscopisch.

0,512 Grm. verloren zwischen 100 und 120° C. 0,124 Grm. an Gewicht und hinterliefsen darauf nach heftigem Glühen 0,180 Grm. metallisches Silber.

	Berechnet	Gefunden
H^2O	23,55	24,21
Ag	46,22 (für entwässertes Salz)	46,39 (im entwässerten Salze).

Das neutrale *Quecksilberoxydsalz*, $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^4, Hg^2\end{matrix}\right\}O^4 + 6\,H^2O$, krystallisirt in langen, dünnen, klinorhombischen, sehr leicht löslichen Prismen mit 6 Mol. H^2O, welche bei 100° völlig entweichen.

0,924 Grm. verloren beim Trocknen 0,202 Grm. an Gewicht.

	Berechnet	Gefunden
H^2O	21,77	21,86.

Das neutrale *Quecksilberoxydulsalz*, $\left.\begin{matrix}S^2O^2\\C^2H^4, hg^2\end{matrix}\right\}O^4 + H^2O$, bildet weifse, schwer lösliche Krusten, die sich mit vielem Wasser, namentlich beim Erwärmen, in ein gelbes, äufserst

schwer lösliches basisches Salz und in ein saures leicht lösliches Salz zerlegen.

I. 0,531 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0,016 Grm. an Gewicht.

II. 0,472 Grm. verloren 0,0145 Grm.

III. 0,277 Grm. des entwässerten Salzes lieferten 0,222 Grm. hgCl.

Berechnet			Gefunden		
			I.	II.	III.
H^2O	2,99		3,2	3,07	—
Hg	68,01	(für entw. Salz)	—	—	67,87 (des entw. Salzes).

Diäthylensulfür, $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2$. — Dieser Körper wurde von mir zuerst durch längeres Erhitzen von Aethylensulfocarbonat mit Aethylenbromür in einer aufrechtstehenden und mit langem Kühlrohr verbundenen Retorte erhalten. Seine Bildung vollendet sich am Besten bei einer Temperatur von etwa 150° C. Sobald das Entweichen der während des Processes in reichlichster Menge auftretenden Nebel von Bromwasserstoff und Schwefelwasserstoff aufgehört hatte, wurde das entstehende feste Diäthylensulfür bei etwas höherer Temperatur in einem Wasserstoffstrome übersublimirt. Waren die in die Retorte gebrachten Materialien nicht wasserfrei, so erzeugt sich, wie bereits oben erwähnt wurde, gleichzeitig etwas Aethylenoxysulfocarbonat. In der Retorte bleibt ein beträchtlicher kohliger Rückstand.

Das in der Vorlage condensirte, schwach gelblich gefärbte krystallinische Product wird nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aetheralkohol blendend weifs. — Die nachstehende Gleichung erläutert den Vorgang:

$$\left.\begin{matrix}CS\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^4\\Br^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CS\\Br^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2.$$

Es gelang mir zwar nicht, das eine Product dieser Reaction, das Sulfocarbonylbromür, zu isoliren; jedoch spricht für die Richtigkeit der gegebenen Erklärung das während

der ganzen Dauer des Processes zu beobachtende Ausströmen von Brom- und Schwefelwasserstoff, da das in die Luft entweichende Bromür mit dem atmosphärischen Wasser diese Gase als Zersetzungsproducte liefern mufs.

Nachdem auf Grund der unten anzuführenden Experimentalversuche die mitgetheilte Formel aufser Zweifel gesetzt war, lag es nahe, zu erwarten, dafs dieser Körper, analog der Bildung von Aethyläther aus Aethylalkohol oder Kaliumalkoholat und Aethylbromür, durch Einwirkung von Aethylenbromür auf Aethylenmercaptan oder Aethylensulfhydrargyrat zu erhalten sein würde.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\Hg^2\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^4\\Br^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2 + 2\,HgBr.$$

Diese Voraussetzung bestätigte sich vollständig. Trockenes Aethylensulfhydrargyrat, erhalten durch Ausfällung einer alkoholischen Lösung von Aethylenmercaptan mit Quecksilberchlorid, wurde mit der äquivalenten Menge Aethylenbromür in eine mit aufsteigendem Kühlrohr verbundene Retorte gebracht. Nachdem etwa 6 Stunden im Oelbade auf 150 C. erhitzt war, konnte eine reichliche Menge Diäthylensulfür im Wasserstoffstrome übersublimirt werden.

Von besonderem Interesse ist eine dritte Bildungsweise dieses Körpers. Im Jahr 1839 wurde von Löwig und Weidmann (Poggendorf's Annalen XXXXVI, 81 und XXXXIX, 128) durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit Aethylenchlorür das weifse amorphe Aethylensulfür (C^2H^4S) erhalten. Erhitzt man diese Verbindung, die man mittelst Aethylen*bromür* in wenigen Minuten darstellen kann, im zugeschmolzenen Glasrohr mit Schwefelkohlenstoff einige Tage hindurch auf 160 bis 170° C., so findet keine directe Vereinigung zu Sulfokohlensäureäthylenäther statt, wie ich diefs erwartete, sondern das Aethylensulfür verwandelt sich fast seiner ganzen Masse nach in

Diäthylensulfür. Die nämliche Umsetzung erfolgt, wenn man die Verbindung von Löwig und Weidmann für sich allein längere Zeit einer Temperatur von etwa 160° C. aussetzt. In diesem Falle tritt jedoch gleichzeitig ein gelber, flüssiger, unangenehm riechender Körper auf und es bleibt ein beträchtlicher kohliger Rückstand in der Retorte. Wird das Aethylensulfür rasch im Glasröhrchen erhitzt, so bildet sich nur eine geringe Menge des Diäthylensulfürs; es scheint demnach die Entstehung des letzteren an eine bestimmte Temperatur geknüpft zu sein.

Das Diäthylensulfür krystallisirt aus heifs gesättigter alkoholischer Lösung in weifsen, glänzenden, tannenzweigartig verwachsenen Nadeln und Blättchen, während in ätherischer Lösung beim freiwilligen Verdunsten dicke harte, öfters $^1/_8$ Zoll lange, glasglänzende Prismen mit stark spiegelnden Flächen entstehen. Die Krystalle gehören dem klinorhombischen Systeme an und sind meistens Combinationen von $\infty P . 0P . (P\infty)$; mitunter beobachtet man auch Zwillingsformen, welche durch die beim Gyps so häufig auftretende Combination $(\infty P\infty) . \infty P . - P$ gebildet werden. Kochender Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff lösen sie gut; auch Wasser nimmt sehr geringe Mengen davon auf. Sie sind unzersetzt sublimirbar. Die schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht unbeträchtliche Verflüchtigung wird bei 56° C. bereits so lebhaft, dafs sich an den Wandungen des Glasröhrchens binnen wenigen Minuten ein Krystallsublimat bildet. Bei sehr langsamer Sublimation entstehen kleine, ungemein scharfe und stark lichtbrechende Krystalle, während bei raschem Sublimiren sich gröfsere dendritische Bildungen erzeugen. Der Schmelzpunkt liegt bei 111° C., der Siedepunkt ungefähr bei 200° C. Der Geruch des Diäthylensulfürs ist ein höchst intensiver, aber nicht gerade unangenehmer.

I. 0,2916 Grm. gaben 0,176 Grm. H^2O und 0,430 Grm. CO^2.
II. 0,253 Grm. gaben 0,1544 Grm. H^2O und 0,3718 Grm. CO^2.
III. 0,854 Grm. gaben 1,390 Grm. SBa^2O^4.
IV. 0,15 Grm. gaben 0,586 Grm. SBa^2O^4.
V. 0,2258 Grm. gaben 0,885 Grm. SBa^2O^4.

Aus diesen Analysen berechnet sich als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung die Formel C^2H^4S.

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C^2	24	40	40,20	40,08	—	—	—
H^4	4	6,666	6,70	6,78	—	—	—
S	32	53,334	—	—	53,88	53,6	53,74
	60	100,000.					

Eine nach der Methode von Dumas ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab folgende Zahlen :

Gewicht des leeren Ballons . . .	17,1417 Grm.
Temperatur der Luft während der Wägung des leeren Ballons .	21° C.
Temperatur des Bades . . .	261°,5 C. = 256°,8 des Lufthermometers.
Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons	17,246 Grm.
Barometerstand während der Wägung des leeren Ballons . .	746,4^{mm}.
Barometerstand während des Zuschmelzens	749^{mm}.

Hieraus ergiebt sich die Dampfdichte zu 4,280. Der Formel $C^4H^8S^2$ entspricht die Zahl 4,155. Für diese Verdoppelung der einfachsten Formel sprechen auch die verschiedenen oben angeführten Bildungsweisen dieses Körpers. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dafs er dem Aethylensulfür polymer ist und zu demselben in der nämlichen Beziehung steht, wie das neuerdings von Wurtz entdeckte Diäthylenoxyd, $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}O^2$, zum Aethylenoxyd (diese Annalen CXXII, 354). Keineswegs aber ist er mit dem Aethylen-

sulfür identisch *). Abgesehen davon, dafs das letztere ein amorpher, geruchloser, unlöslicher und nicht flüchtiger Körper ist, zeigen beide auch ein durchaus verschiedenes chemisches Verhalten, namentlich gegen Brom und Salpetersäure. Auch der 1848 von Weidenbusch (diese Annalen LVI, 158) beschriebene Sulfaldehyd (Acetylmercaptan) $= \begin{matrix} C^2H^3S \\ H \end{matrix}$ besitzt gleiche procentische Zusammensetzung mit dem Diäthylensulfür, unterscheidet sich aber von diesem, wie ich mich nach der zum Zweck der Vergleichung vorgenommenen Darstellung des ersteren leicht überzeugte, schon in der auffallendsten Weise durch seine physikalischen Eigenschaften.

Salzsäure ist ohne Einwirkung auf das Diäthylensulfür. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder heraus. Mit rauchender Salpetersäure färbt es sich blutroth, aber die Färbung verschwindet rasch und es entsteht unter Erwärmung und heftiger Entwickelung salpetriger Dämpfe eine gelbliche Lösung, die beim Erkalten zu einer weifsen Krystallmasse von *Diäthylensulfoxyd* erstarrt, einem Körper, dessen Bildung auf einer einfachen Sauerstoffaddition beruht. In ganz ähnlicher Weise wie mit dem Sauerstoff verbindet sich das Diäthylensulfür mit Chlor, Brom und Jod, jedoch nicht mit Cyan. Seine alkoholische Lösung wird durch die weingeistigen Auf-

*) Man vergleiche Crafts' Mittheilungen über Schwefeläthylen, diese Annalen CXXIV, 110. Crafts publicirte etwa zu derselben Zeit (Compt. rend. LIV, 1277), als ich der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen einen Bericht über das Diäthylensulfür (bereits von mir erwähnt im November 1861, Nr. 17 der Göttinger Nachrichten), sowie dessen Verbindungen und Derivate vorlegte (Göttinger Nachrichten Nr. 16, Juli 1862), eine Untersuchung, welche den nämlichen Körper betrifft, hält denselben aber für krystallisirtes Aethylensulfür von der Formel C^2H^4S.

lösungen der Haloïdsalze des Quecksilbers, des Platin- und Goldchlorids, sowie des Silbernitrats gefällt. Die entstandenen Niederschläge sind krystallinische Doppelverbindungen und können meistens aus kochendem Alkohol, der sie freilich nur schwierig löst, deutlicher krystallisirt erhalten werden. Vermischt man dagegen Diäthylensulfür in alkoholischer Lösung mit Zink- oder Magnesiachlorür, mit Kobaltnitrat, mit Blei- oder Baryumacetat, so entsteht keine Fällung und beim Verdunsten krystallisirt das erstere unverändert wieder aus. Ammoniak und weingeistige Kalilösung sind ohne Einwirkung.

Diäthylensulfür-Quecksilberchlorid, $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2 + 2\,HgCl.$

— Weifses, aus mikroscopischen rhombischen Tafeln bestehendes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich, in kochendem Alkohol etwas löslicher ist, über 200° C. sich in Diäthylensulfür, Quecksilberchlorid und andere unangenehm riechende Zersetzungsproducte zerlegt und mit ätzenden Alkalien sich in Chlormetall, Quecksilberoxyd und Diäthylensulfür umsetzt. Rauchende Salpetersäure wirkt erst in der Siedehitze unter Bildung von *Diäthylensulfoxyd* ein. — Vermischt man Diäthylensulfür und Quecksilberchlorid in warmer concentrirter Lösung, so entsteht eine Verbindung mit höherem Quecksilbergehalt: $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2 + 3\,HgCl.$

Diäthylensulfür-Quecksilberbromid, $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2 + 2\,HgBr.$

— Weifse weiche seideglänzende Krystallblättchen, die von Wasser beinahe gar nicht, von heifsem Alkohol aber nur in äufserst geringer Menge gelöst werden. Aus kochendem Weingeist krystallisiren dünne, stark lichtbrechende Flitterchen, die unter dem Mikroscop theils als gröfsere geschobene Tafeln, theils als scharf ausgebildete rhombische Prismen erscheinen. Das Verhalten gegen Alkalien und Salpetersäure gleicht demjenigen der vorstehenden Verbindung.

Diäthylensulfür-Quecksilberjodid, $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2 + 2\,HgJ.$ —

Beim Vermischen einer heifs gesättigten Lösung von Quecksilberjodid in Alkohol mit einer weingeistigen Auflösung von Diäthylensulfür scheiden sich sogleich prachtvoll glänzende, stark lichtbrechende Flitterchen und Blättchen aus, die beim Trocknen sich zu weichen, seideglänzenden Massen zusammenlagern. Die Löslichkeitsverhältnisse und das chemische Verhalten sind denen der beiden vorhergehenden Verbindungen ähnlich. Aus heifsem Alkohol erhält man bei sehr langsamem Erkalten ungemein scharfe, mikroscopische Krystalle, die dem rhombischen Systeme angehören und Combinationen von $\infty P . \infty \bar{P} \infty . 0 P$ oder von $\infty P . \infty \bar{P} \infty . P$. sind. Die durch Fällung gebildeten Krystalle erscheinen unter dem Mikroscop als rectanguläre oder geschobene Täfelchen.

Diäthylensulfür-Platinchlorid, $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2 + 2\,PtCl^2.$ —

Hell orangefarbenes, amorphes Pulver, das in Wasser unlöslich, aber in Alkohol etwas löslicher ist, als die Quecksilberverbindungen.

Diäthylensulfür-Goldchlorid, $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2 + 2\,AuCl^3.$ —

Eine alkoholische Lösung von Goldchlorid erzeugt in einer kalt gesättigten Lösung von Diäthylensulfür einen amorphen, lebhaft zinnoberrothen Niederschlag, der sich in Wasser nicht, besser in kochendem Alkohol löst und daraus beim Erkalten als rothes krystallinisches Pulver sich ausscheidet.

Diäthylensulfür-Silbernitrat, $3\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2 + 4\left.\begin{matrix}NO^2\\Ag\end{matrix}\right\}O.$ —

Beim Zusammenbringen der betreffenden Körper in alkoholischer Lösung entsteht ein weifser, aus feinen Krystallflittern bestehender Niederschlag, der sich in absolutem Alkohol sehr schwer, viel besser in heifsem verdünntem Weingeist und Wasser löst Aus der erkaltenden Lösung schiefsen

kleine, weifse, dem klinorhombischen Systeme angehörende prismatische, seltener tafelartige Krystalle an. Sie schwärzen sich im Lichte, zersetzen sich schon beim Erwärmen auf 140° C., zerlegen sich mit Salzsäure in Chlorsilber, Salpetersäure und Diäthylensulfür, und zeigen gegen Natronlauge und Salpetersäure ein ähnliches Verhalten wie die vorhergehenden Verbindungen.

Diese Silbernitratverbindung hat gleiche procentische Zusammensetzung mit dem von Weidenbusch (diese Annalen LVI, 158) beschriebenen *Sulfaldehyd-Silbernitrat*, ist damit aber keineswegs identisch. Das letztere krystallisirt in fast quadratischen, perlmutterglänzenden Blättchen, ist weit löslicher in Wasser und *verpufft* beim Erhitzen im Glasröhrchen, unter lebhafter Entwickelung salpetriger Dämpfe.

Die Formeln aller hier beschriebenen Verbindungen des Diäthylensulfürs wurden aus den Metall-, Schwefel- und Chlor-, resp. Brom- und Jodbestimmungen derselben abgeleitet.

Diäthylensulfobromür, $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2$, Br^4. — Gepulvertes Diäthylensulfür färbt sich im Contact mit trockenem Bromdampf in wenigen Augenblicken gelb und verwandelt sich bei öfterem Umrühren in kurzer Zeit vollständig in einen citronengelben Körper. Ungleich bequemer erhält man denselben, wenn man zu einer Auflösung des Sulfürs in völlig entwässertem Schwefelkohlenstoff oder Aether so lange trockenes Brom hinzufügt, bis keine Ausfällung mehr erfolgt. Der entstandene citronengelbe amorphe Niederschlag mufs möglichst rasch mit den genannten Flüssigkeiten gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden.

Die Analysen führen zu der mitgetheilten Formel :

I. 0,523 Grm. lieferten 0,2119 Grm. $C\Theta^2$ und 0,09 Grm. $H^2\Theta$.

II. 0,4015 Grm. lieferten 0,6819 Grm. AgBr.

III. 0,217 Grm. lieferten 0,368 Grm. AgBr.

IV. 0,4325 Grm. lieferten 0,466 Grm. SBa^2O^4.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C^4	48	10,909	10,89	—	—	—
H^8	8	1,818	1,93	—	—	—
S^2	64	14,543	—	—	—	14,82
Br^4	320	72,73	—	72,26	72,17	—
	440	100,000.				

Das Diäthylensulfobromür ist ein sehr unbeständiger Körper. Es stöfst in Berührung mit feuchter Luft fortwährend Bromwasserstoffdämpfe aus, und kleinere Mengen desselben verwandeln sich innerhalb weniger Stunden durch Zersetzung mit dem atmosphärischen Wasser vollständig in die weifsen scharfen Krystalle des weiter unten zu beschreibenden Diäthylensulfoxyds $= \left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2, O^2$. Erwärmtes Wasser und kochender Alkohol, sogar völlig wasserfreier, bewirken die nämliche Verwandlung in wenigen Augenblicken.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2, Br^4 + 2\,H^2O = \left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2, O^2 + 4\,HBr.$$

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2, Br^4 + 4\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2, O^2 + 4\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Br\end{matrix}\right\} + 2\,H^2O.$$

Eine gleiche Wirkung üben die ätzenden und kohlensauren Alkalien in der kürzesten Frist schon in der Kälte aus. Leitet man trockenes Ammoniakgas zu dem in Aether suspendirten Bromür, so färbt es sich anfangs blutroth, bei längerem Einleiten aber tritt völlige Entfärbung ein. Die abfiltrirte ätherische Lösung enthält jetzt Diäthylensulfür, und der auf dem Filter bleibende unlösliche Theil besteht aus Brom-ammonium und einem gelblichen, amorphen, dem Acetamid ähnlich riechenden Körper, dessen Untersuchung bisher noch nicht die erforderlichen Aufschlüsse über seine chemische

Constitution ergab. Schüttelt man das in Aether oder Schwefelkohlenstoff vertheilte Bromür mit metallischem Quecksilber, so entsteht Diäthylensulfür-Quecksilberbromid.

Bei 70° C. verliert das Bromür bereits Brom; bei 92° färbt es sich grau und schmilzt bei 96° unter starkem Aufschäumen und reichlicher Entwickelung von Bromwasserstoff zu einer grünlichbraunen Flüssigkeit. Dabei setzt sich im oberen Theile des Röhrchens ein aus langen weifsen Prismen bestehendes Sublimat an.

Diäthylensulfochlorür, $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2$, Cl^4. — Leitet man in eine Auflösung des Diäthylensulfürs in sorgfältig entwässertem Schwefelkohlenstoff trockenes Chlorgas, so scheidet sich ein weifser amorpher Körper aus, der sich so rasch an der Luft in Salzsäure und Diäthylensulfoxyd zersetzt, dafs es mir bis jetzt unmöglich war, ihn der Analyse zu unterwerfen. Die angenommene Formel unterliegt indefs in Anbetracht der Bildungs- und Zersetzungsweise dieses Körpers wohl keinem Zweifel. Er ist alsdann polymer dem von Guthrie (diese Annalen CXIII, 277) beschriebenen Aethylendichlorosulfid, einer gelbbraunen, senfölartig riechenden Flüssigkeit.

Diäthylensulfojodür, $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}S^2$, J^4. — Fügt man Jod zu einer gesättigten Auflösung von Diäthylensulfür in Aether, Weingeist oder Schwefelkohlenstoff, so scheiden sich nach kurzer Zeit lange, stark metallglänzende, bei durchfallendem Lichte roth, bei auffallendem aber eisenschwarz erscheinende Nadeln aus, die dem klinorhombischen Systeme angehören. Sie sind luftbeständig, werden weder von Wasser noch von kochendem Alkohol, der sie gut löst, verändert, verlieren aber schon unter 100° C. Jod. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 132 bis 133°. In stärkerer Hitze tritt vollständige Zersetzung ein.

I. 0,2164 Grm. lieferten 0,3218 Grm. AgJ.

II. 0,205 Grm. lieferten 0,3042 Grm. AgJ.

III. 0,4188 Grm. lieferten 0,3058 Grm. SBa^2O^4.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
J	80,89	80,14	80,22	—
S	10,19	—	—	10,03.

Breitet man das von Schwefelkohlenstoff feuchte Jodür zum Abtrocknen auf Papier aus, so efflorescirt auf demselben in kurzer Zeit eine lockere, schneeartig weifse Krystallmasse, die, wenn sie sorgfältig getrennt und auf ein Schälchen gebracht wird, hier sogleich in Wassertröpfchen und schwarzes Jodür zerfällt. Ich glaube, diese Efflorescenzen für ein nur bei niederer Temperatur bestehendes Hydrat halten zu müssen.

Durch metallisches Quecksilber wird das Jodür in ähnlicher Weise zerlegt, wie das Bromür. Beim Vermischen seiner alkoholischen Lösung mit in Alkohol gelöstem Quecksilberjodid scheidet sich sofort Diäthylensulfür-Quecksilberjodid unter Freiwerden von Jod aus.

Diäthylensulfoxyd, $\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\Big\}S^2, O^2$. — Es wurde bereits erwähnt, dafs dieser Körper sowohl durch Zersetzung der Brom- und Chlorverbindungen des Diäthylensulfürs mit Wasser, als auch durch Behandlung des letzteren mit starker Salpetersäure erzeugt werden kann. Die letztere Bildungsweise wird durch folgende Gleichung veranschaulicht :

$$\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\Big\}S^2 + N^2O^5 = \begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\Big\}S^2, O^2 + N^2O^3.$$

Er ist sehr leicht löslich in Wasser, wird dagegen von absolutem Alkohol und Aether nur in sehr kleiner Menge aufgenommen. Aus der sehr concentrirten wässerigen Lösung krystallisiren beim raschen Erkalten lange weifse Prismen. Gewöhnlich aber, namentlich wenn die weniger concentrirte wässerige Lösung nach Zusatz von etwas Alkohol der lang-

samen Krystallisation überlassen wird, erhält man kleine, scharf ausgebildete, farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende Krystalle. So lange mir nur mikroscopische Krystalle zur Verfügung standen, hielt ich dieselben für einfache Combinationen des klinorhombischen Systems. Sehr vollkommene, 3 bis 4 Linien grofse Individuen. die bei ganz allmäliger Verdunstung langsam entstanden, gaben sich indefs jetzt als unzweideutige Rhomboëder zu erkennen.

I. 0,290 Grm. lieferten 0,3345 Grm. CO^2 und 0,1405 Grm. H^2O.
II. 0,2509 Grm. lieferten 0,290 Grm. CO^2 und 0,1224 Grm. H^2O.
III. 0,3395 Grm. lieferten 1,045 Grm. SBa^2O^4.
IV. 0,2874 Grm. lieferten 0,8868 Grm. SBa^2O^4.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C^4	48	31,570	31,46	31,52	—	—
H^8	8	5,260	5,37	5,43	—	—
S^2	64	42,106	—	—	42,27	42,38
O^2	32	21,064	—	—	—	—
	152	100,000.				

Das Diäthylensulfoxyd zeigt neutrale Reaction und ist geruchlos. Es schwärzt sich beim Erhitzen und giebt, ohne zu schmelzen, unangenehm riechende Zersetzungsproducte. Metallsalze fällen die Lösung desselben nicht; auch Jodlösung erzeugt keinen Niederschlag. Brom dagegen fällt ein gelbliches, in vielem Wasser lösliches Bromsubstitutionsproduct, und Chlor bewirkt einen weifsen Niederschlag von *zweifach-gechlortem Diäthylensulfoxyd.* — Das Diäthylensulfoxyd ist polymer der 1854 von Kekulé entdeckten flüssigen Thiacetsäure.

Zweifach-gechlortes Diäthylensulfoxyd, $\left.\begin{matrix}C^2H^3Cl\\C^2H^3Cl\end{matrix}\right\}S^2, O^2$. — Weifses, krystallinisches Pulver, welches sich unter dem Mikroscop als ein Aggregat kleiner, büschelig gestellter Nadeln

zu erkennen giebt. Es löst sich in Alkohol nur in sehr geringer Menge, etwas besser in Wasser. Beim Erhitzen färbt es sich dunkler und schmilzt unter vollständiger Zersetzung.

I. 0,3305 Grm. lieferten 0,2637 Grm. $C O^2$ und 0,085 Grm. H^2O.

II. 0,2865 Grm. lieferten 0,3652 Grm. AgCl.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	21,719	21,75	—
H	2,715	2,85	—
Cl	32,126	—	31,53

Gemischte Sulfüre vom Typus des Diäthylensulfürs vermochte ich bislang nicht darzustellen; aber da meine Versuche in dieser Richtung nur sehr vereinzelte waren, so möchte ich aus ihnen noch keineswegs den Schlufs ziehen, dafs derartige Verbindungen nicht existiren. So bemühte ich mich u. a., an Stelle des einen Aethylenatoms im Diäthylensulfür zwei Aethylatome einzuführen, indem ich Jodäthyl auf Aethylensulfhydrargyrat $\left(\begin{matrix}C^2H^4\\Hg^2\end{matrix}\right\}S^2\Big)$ einwirken liefs. Die Wechselzersetzung vollendet sich schon bei 100°, verläuft aber in anderem als dem erwarteten Sinne. Es entstand nicht Diäthyläthylensulfür, sondern es erzeugten sich die Jodquecksilberverbindungen des Diäthylensulfürs und des Aethylsulfürs und aufserdem wurde eine gewisse Menge beider Sulfüre im freien Zustande erhalten. Die folgende Gleichung veranschaulicht der Vorgang :

$$2\begin{matrix}C^2H^4\\Hg^2\end{matrix}\Big\}S^2 + 4\begin{matrix}C^2H^5\\J\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\Big\}S^2 + 2\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}S + 4\,HgJ.$$

Sulfokohlensäure-Methylenäther, $\begin{matrix}CS\\CH^2\end{matrix}\Big\}S^2$. — Schüttelt man eine alkoholische Lösung von Methylenjodür mit Natriumsulfocarbonat, so scheidet sich nach gelindem Erwärmen ein gelblichweifses, amorphes, in Wasser unlösliches, in Alkohol,

Aether und Chloroform nur sehr schwierig lösliches, geruchloses Pulver aus, welches erst bei verhältnifsmäfsig hoher Temperatur zu einer grünlich-braunen Flüssigkeit schmilzt und in stärkerer Hitze zersetzt wird. Die Analyse führte zu der angegebenen Formel und die weitere Untersuchung bestätigte, dafs es der dem im Vorstehenden mehrfach erwähnten Aethylensulfocarbonat homologe Sulfokohlensäureäther ist. So zerlegt sich derselbe insbesondere mit Ammoniak in ähnlicher Weise, wie ich es bei einer früheren Gelegenheit für die Sulfocarbonate des Aethyls und Aethylens angegeben habe, nämlich in Rhodanammonium und Methylenmercaptan, welches letztere aber bei der Zersetzungstemperatur sich sogleich in Methylensulfür und Schwefelwasserstoff spaltet.

Durch Behandlung mit Salpetersäure vermochte ich bis jetzt die dem Oxysulfokohlensäure-Aethylenäther entsprechende Verbindung von der Formel $\begin{matrix}CS\\CH^2\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O\\S\end{matrix}$ nicht darzustellen, da schwächere Säure in der Kälte gar nicht einzuwirken scheint, bei Anwendung rauchender Säure aber, ganz wie beim Aethylensulfocarbonat, sogleich *methylenschweflige Säure* gebildet wird. Schon die physikalischen Eigenschaften des aus der so gewonnenen Säure dargestellten Barytsalzes $= \begin{matrix}S^2O^2\\CH^2, Ba^2\end{matrix}\Big\}O^4 + 2\,H^2O$ liefsen kaum noch einen Zweifel darüber bestehen, dafs dasselbe identisch sei mit dem früher von Liebig, sowie von Buckton und Hofmann beschriebenen *methionsauren* oder *disulfometholsauren* Baryt, jedoch unterliefs ich es nicht, diefs auch durch analytische Versuche zu bestätigen.

Methylensulfür, $CH^2\}S$. — Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Natriummonosulfuret mit Methylenjodür beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines Niederschlags, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein lockeres,

weifses, in indifferenten Lösungsmitteln beinahe unlösliches Pulver darstellt.

I. 0,312 Grm. lieferten 0,292 Grm. CO^2 und 0,131 Grm. $H^2\text{O}$.

II. 0,1822 Grm. lieferten 0,932 Grm. SBa^2O^4.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C	12	26,087	25,52	—
H^2	2	4,347	4,66	—
S	32	69,566	—	70,25
	46	100,000.		

Dimethylensulfür, $\begin{matrix}\text{CH}^2\\ \text{CH}^2\end{matrix}\Big\}S^2$. — Etwa bei 150° C. erleidet das Methylensulfür nach vorhergehender Schmelzung eine ähnliche polymere Umsetzung wie das Aethylensulfür: es verwandelt sich zum Theil in einen krystallisir- und sublimirbaren Körper, den ich für Dimethylensulfür zu halten keinen Anstand nehme. Die weitere vergleichende Untersuchung der Krystallformen, der Löslichkeitsverhältnisse u. s. w., sowie des chemischen Verhaltens des so gewonnenen Körpers einerseits und der nach Angabe von Girard (diese Annalen C, 306) durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Schwefelkohlenstoff dargestellten krystallisirten Verbindung andererseits ergab, dafs beide wahrscheinlich identisch sind, obgleich ich, trotz so mancher Aehnlichkeiten, noch zugeben mufs, dafs Girard's Körper möglicher Weise auch dem von Weidenbusch entdeckten Sulfaldehyd entsprechen kann. Leider fehlte es mir bis jetzt an dem erforderlichen Material, um diese Frage mit Sicherheit zur Entscheidung zu bringen. Jedenfalls aber entsteht bei der Behandlung von Schwefelkohlenstoff mit Zink und verdünnter Schwefelsäure auch amorphes Methylensulfür und dieses liefert bei vorsichtigem Erhitzen Krystalle, die sich in keiner Weise von den mit Hülfe von Methylenjodür dargestellten unterscheiden. Meine

Mittheilungen über das Dimethylensulfür können aus dem erwähnten Grunde gegenwärtig nur sehr oberflächliche sein.

Es krystallisirt in feinen klinorhombischen Prismen, die, wenn durch langsame Krystallisation entstanden, oft eine beträchtliche Länge erreichen. Sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 200°, aber es verflüchtigt sich schon bei weit niedrigeren Temperaturen in reichlicher Menge. Es besitzt einen unerträglich zwiebelartigen Geruch. Seine Löslichkeit in den verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln ist sehr gering; am besten lösen noch Schwefelkohlenstoff und Benzin. Es bildet mit Silbernitrat, mit den Haloïdsalzen des Quecksilbers, mit Platin- und Goldchlorid, welche sämmtlich in seinen Auflösungen Fällungen erzeugen, krystallisirende Verbindungen und vereinigt sich, ganz wie Diäthylensulfür, auch mit Jod zu einem krystallisirten Körper, während Brom damit keine directe Verbindung einzugehen scheint. Auch das Verhalten gegen starke Salpetersäure ist demjenigen des Diäthylensulfürs durchaus analog. Es entsteht unter lebhafter Entwickelung salpetriger Dämpfe ein sehr schön und gleich dem Diäthylensulfoxyd in scharfen Rhomboëdern krystallisirender Körper, den man auch ohne Analyse wohl für *Dimethylensulfoxyd* $= \frac{\mathrm{CH^2}}{\mathrm{CH^2}}\Big\}\mathrm{S^2, O^2}$ halten darf.

Sulfokohlensäure-Propylenäther, $\frac{\mathrm{CS}}{\mathrm{C^3H^6}}\Big\}\mathrm{S^2}$. — Diese leicht durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Propylenbromür auf Natriumsulfocarbonat zu erhaltende Verbindung bildet eine bräunlichgelbe, dicke, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht lösliche, widerlich riechende Flüssigkeit, die nur im Wasserstoffstrome ohne Zersetzung destillirt werden kann und deren spec. Gewicht bei 20° C. = 1,31 ist. Schwächere Salpetersäure verwandelt sie in der Kälte langsam unter Entwickelung salpetriger

Dämpfe und gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure in eine hellgelbe, harzartige, schwach nach Bittermandelöl riechende, in Alkohol und auch in Wasser etwas schwierig lösliche Masse, deren Analyse Zahlen ergab, die ungefähr denjenigen entsprachen, welche sich aus der Formel $\frac{CS}{C^3H^6}\Big|\frac{O}{S}$ berechnen. Bei Anwendung stärkerer Säure erfolgt rasche Auflösung und es entsteht, wie zu erwarten war, *propylenschweflige Säure* (Disulfopropiolsäure).

Propylensulfür, $C^3H^6|S$. — Weifses, amorphes, dem Aethylensulfür äufserst ähnliches Pulver, welches mit Leichtigkeit durch Schütteln und Erwärmen von in Alkohol gelöstem Natriummonosulfuret mit Propylenbromür erhalten werden kann.

In der Absicht, Dipropylensulfür darzustellen, erhitzte ich eine gröfsere Menge desselben vorsichtig in einer im Oelbade stehenden Retorte. Das auffallend geringe krystallinische Sublimat, welches entstand, gab sich als Diäthylensulfür zu erkennen, dessen Entstehung sich leicht erklärt, wenn man erwägt, wie schwer es hält, ein Propylenbromür darzustellen, welches völlig frei von Aethylensulfür ist. Der mehrfach mit gleich negativem Erfolge wiederholte Versuch zeigte, dafs das Propylensulfür beim Erhitzen zersetzt wird, ohne die bei den ihm homologen niederen Sulfüren beobachtete partielle Umsetzung in eine ihm polymere krystallisirende Verbindung zu erleiden. Ich will hier bemerken, dafs ich auch durch Erhitzen von Propylensulfocarbonat mit Propylenbromür kein Dipropylensulfür hervorbringen konnte.

Sulfokohlensäure-Butylenäther, $\frac{CS}{C^4H^8}\Big|S^2$. — Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers sind denjenigen der vorhergehenden Verbindung durchaus ähnlich. Er ist nur etwas

dünnflüssiger und von dunkelbräunlichgelber Farbe, und sein spec. Gew. ist bei $20^0 = 1{,}26$.

Sulfokohlensäure-Amylenäther, $\frac{CS}{C^5H^{10}}\Big\}S^2$. — Noch dünnflüssiger und von dunkelgelbbrauner Farbe; spec. Gew. = 1,073.

Anhang.

Sulfokohlensäure-Amyläther, $\frac{CS}{(C^5H^{11})^2}\Big\}S^2$. — Wird am Besten durch längeres Kochen einer alkoholischen Lösung von Amylenjodür mit Natriumsulfocarbonat in einem mit aufwärts gerichteten Kühlrohr verbundenen Kolben und nachheriges Ausfällen durch Wasser bereitet. Gelbliche, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzin leicht löslich. Der Siedepunkt liegt bei 245 bis 248° und das spec. Gew. ist 0,877.

Sulfokohlensäure-Allyläther, $\frac{CS}{(C^3H^5)^2}\Big\}S^2$. — Bildet sich durch Wechselwirkung von Allyljodür und Natriumsulfocarbonat schon bei gewöhnlicher Temperatur. Gelbe, ölige, höchst penetrant und widerlich riechende Flüssigkeit, von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen, wie die vorstehende Verbindung. Siedet bei 170 bis 175° und besitzt ein spec. Gewicht von 0,943.

Alle Sulfokohlensäureäther verwandeln sich durch Einwirkung starker Salpetersäure in eine *ätherschweflige Säure*. Ich habe aufser in den schon erwähnten Fällen das Statthaben dieser Reaction auch beim Aethyl- und Allylsulfocarbonat durch Analyse der erhaltenen Barytsalze bestätigt. Ein anderes für alle Sulfocarbonate mit organischem Radical characteristisches Verhalten ist dasjenige zum Ammoniak. In allen Fällen entsteht neben Rhodanammonium das betreffende Mer-

captan. Von den theoretischen Folgerungen, welche sich hieraus für die Constitution der Rhodanverbindungen ergeben, war bereits in diesen Blättern die Rede (Bd. CXXIII, 64 bis 83).

Göttingen, Laboratorium von Professor C. Boedeker, März 1863.

Ueber die electrochemische Zersetzung unlöslicher Substanzen;

von *A. C. Becquerel* *).

Seit der Entdeckung der Zersetzung des Wassers durch die galvanische Säule, gegen 1800, hat man nicht aufgehört sich mit der chemischen Wirkung der Electricität zu beschäftigen, welche in Davy's Händen der Ausgangspunkt für Entdeckungen ersten Ranges wurde. In seiner bemerkenswerthen Abhandlung von 1806 erregte er namentlich die Aufmerksamkeit der gelehrten Welt durch den Nachweis, dafs man mit Säulen von wenigstens 150 Elementen aus unlöslichen Substanzen, unter Mitwirkung von destillirtem Wasser und zwei Platin- oder Goldstreifen als Electroden, die sauren, alkalischen oder erdigen Bestandtheile ausziehen kann, welche in ihre Zusammensetzung eingehen oder sich darin eingemischt finden. So konnte er dem Glas und einer grofsen Menge anderer Körper das darin enthaltene Chlornatrium entziehen; und er zog hieraus die Schlufsfolgerung, die Mehrzahl der Mineralien sei in Meerwasser eingetaucht gewesen.

*) Compt. rend. LVI, 237.

1808, fast im Beginne seiner wissenschaftlichen Laufbahn, fand Chevreul, dafs eine von ihm analysirte *) Hornblende ebenso wie andere Mineralien Spuren von Alkali und Salzsäure enthielt, welche nicht ihrer Zusammensetzung angehörten. Er erinnerte hierbei daran, dafs Bayen auch die Existenz von Kochsalz in den Serpentinen angegeben hatte; die mit dem Spectroscop gemachten Beobachtungen führen zu derselben Schlufsfolgerung.

A. Brogniart und Malaguti zersetzten später den Feldspath mit Säulen von 250 Elementen. Bei diesen Versuchen wirkt wahrscheinlich die Flüssigkeitsschichte, welche den Oberflächen durch Capillarwirkung anhängt und deren Dicke unendlich gering ist, als Electrode und bewirkt so die Zersetzung der Substanzen; aber da die Quantität Electricität, welche durch sie hindurchgeht, äufserst schwach ist, mufs es auch der electrolytische Effect sein.

Wenn die Electroden mit den Substanzen in Berührung sind, erhält man in einer grofsen Zahl von Fällen schon mit Säulen aus 10 bis 50 Elementen viel deutlichere Effecte, als die eben besprochenen waren; aber die Electricität wirkt in diesem Falle nicht direct, sondern indirect, da ihre Wirkung sich darauf beschränkt, den unlöslichen Substanzen die Elemente im Entstehungszustande darzubieten, mit welchen sie sich nach den Affinitätsgesetzen verbinden.

Läfst man zum Beispiel einen Strom von mittlerer Stärke mittelst zwei Platinstreifen durch destillirtes Wasser gehen, in welchem kleine Stücke von natürlich vorkommendem Schwefel liegen, so dafs die Electroden den Schwefel nicht berühren, so wird nur das Wasser zersetzt und der Schwefel bleibt unverändert; sind aber beide Electroden, oder auch nur eine derselben, mit dem Schwefel in

*) Journal de Physique LXVI.

Berührung, so findet auch Zersetzung des Wassers statt, aber der Sauerstoff und der Wasserstoff, welche sich an den Berührungsstellen im Entstehungszustande befinden, wirken auf den Schwefel und die darin im Zustande von Verbindungen oder eingemengt enthaltenen Substanzen ein, und es tritt auf der positiven Seite Schwefelsäure und auf der negativen Seite Schwefelwasserstoff nebst Sulfhydraten — je nach den Localitäten von Natron, Kalk, Strontian o. a. — auf.

Werden Schwefelverbindungen demselben Versuchsverfahren unterworfen, so erhält man ähnliche Resultate. Der Schwefelkohlenstoff, obgleich unlöslich, hat doch die Eigenschaft, sich dem Wasser in sehr feinen Theilchen beizumengen, welche demselben seinen eigenthümlichen Geruch mittheilen; er giebt am positiven Pole Schwefelsäure und Kohlensäure, am negativen Pole Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff und selbst Sulfhydrate, und zwar auch dann, wenn die Electroden nicht in Berührung mit dem Schwefelkohlenstoff sind, welcher sich unten im Wasser befindet.

Die unlöslichen Schwefelverbindungen der Metalle geben Producte derselben Art, deren Natur sich indessen danach etwas ändert, je nachdem die Basen mehr oder weniger leicht reducirbar sind. Der Zinnober, das Schwefelsilber werden unter Bildung von Schwefelwasserstoff und selbst von Sulfhydraten der Basen, welche darin enthalten sein können, reducirt.

Anders ist es mit den Schwefelverbindungen, welche zu basischen Schwefelverbindungen umgewandelt werden können. Dieſs ist, je nach der Stärke der Säule, für Schwefelblei, Schwefeleisen und namentlich für den Kupferkies der Fall; die letztere Doppel-Schwefelverbindung von Kupfer und Eisen verwandelt sich, namentlich wenn man dem Wasser eine geringe Menge Alkali zusetzt, in kurzer Zeit in Bunt-

kupfererz, welches in allen Stücken dem natürlich vorkommenden ähnlich ist.

Eben so verhalten sich die unlöslichen schwefelsauren, kohlensauren, arsensauren Metallsalze. Faseriger Malachit wird unter der Einwirkung eines schwachen Stromes zu metallischem Kupfer umgewandelt, welches noch die Textur jenes Minerals hat.

Die einfachen electrischen Apparate, welche mir lange Zeit zur künstlichen Bildung einer grofsen Zahl Verbindungen, welche ihre Analogieen in der Natur haben, dienten, geben ähnliche Resultate. Diese Apparate bestehen aus festen Substanzen und Flüssigkeiten, welche, indem sie langsam auf einander einwirken, die Electricität liefern, deren Wirkung sich mit der der Verwandtschaft zur Hervorbringung der neuen Verbindungen vereinigt. Ich will einige Beispiele anführen.

In eine am einen Ende geschlossene Glasröhre brachte man Quecksilberchlorür, destillirtes Wasser und einen das Chlorür berührenden Kupferstreifen; dann wurde die Röhre sorgfältig, aber nicht hermetisch, geschlossen. Diese Vorrichtung wurde 1837 gemacht; nach einigen Jahren zeigten sich, zuerst kaum bemerkbar, Krystalle von Kupferamalgam, mit prächtigem Metallglanz und bemerkenswerth guter Ausbildung der Flächen. Diese Krystalle sind gerade rhombische Prismen, durch vierseitige Pyramiden begrenzt. Untersucht man den Kupferstreifen mit Aufmerksamkeit, so sieht man, dafs er ein Volta'sches Paar abgab, dessen positiver Pol am oberen Ende war; es ist dann leicht, sich die hervorgebrachten Wirkungen zu erklären, wenn man annimmt, dafs das Quecksilberchlorür und das Kupferchlorür nicht ganz unlöslich in Wasser sind.

Mit Blei erhält man gleichfalls Krystalle von Amalgam, welche dieselbe Form wie die eben beschriebenen und wie

die Krystalle des Natriumamalgams zu haben scheinen, was dieselbe atomistische Zusammensetzung anzeigt.

Da bei den vorhergehenden Versuchen die Electricität nur in so fern mit in's Spiel kommt, als sie die Elemente des Wassers und der Salze in den Entstehungszustand bringt, damit sie auf die unlöslichen Substanzen einwirken können, so begreift man, dafs die organischen oder unorganischen Körper, wenn sie im Zersetzungszustand mit denselben Substanzen sich in der Erde zusammen finden, zu denselben Effecten Veranlassung geben können.

In der ausführlicheren Abhandlung, von welcher hier ein Auszug gegeben wird, bespreche ich noch zwei Versuchsreihen, deren Resultate nicht ohne Interesse sind.

Die negativen Platindrähte oder Platinstreifen, welche dazu dienten, chemische Zersetzungen zu bewirken, haben, selbst wenn diefs sehr langsam vor sich ging, während längerer oder kürzerer Zeit die Eigenschaft, beim Eintauchen in die Flamme des Spectroscopes die alkalischen und erdigen Basen sofort kennen zu lehren, welche sich an ihrer Oberfläche, wenn auch in äufserst geringer Menge, abgeschieden haben.

Ich bin in dem Verlaufe meiner Untersuchungen dahin geführt worden, mich mit der Kieselsäure, der Thonerde und dem Eisenoxyd, in den in Wasser löslichen Modificationen wie sie Graham bei seinen schönen Untersuchungen über die Dialyse erhalten hat, zu beschäftigen; in welchem Zustande befinden sich diese Basen? Die Electricität lehrt diefs kennen : unterwirft man diese Lösungen der Wirkung einer Säule von etwa 10 Elementen, so scheidet sich an dem negativen Pole Kieselsäure, Thonerde oder Eisenoxyd als Gallerte aus, was nur stattfinden kann, wenn diese Basen lösliche Hydrate bilden; bei der Electrolyse geht das Wasser, welches hier die Rolle einer Säure spielt, an den positiven

Pol, wo es zersetzt wird, und die Base an den negativen. Während des Versuchs entwickelt sich eine ziemlich reichliche Menge unterchloriger Säure, namentlich aus der Kieselsäurelösung, was beweist, dafs diese Lösungen, obgleich neutral, doch noch Chlor enthalten.

Bei dem Versuche, Silicium am positiven Pol in destillirtem Wasser zu oxydiren, mittelst einer Säule von 80 Elementen mit schwefelsaurem Kupfer, habe ich erkannt, dafs dieser Körper keineswegs ein Nichtleiter der Electricität ist, wie man glaubte, sondern dafs er ein hinreichendes Leitungsvermögen besitzt, um bei dem Durchgang eines electrischen Stroms, im Verhältnifs des grofsen Widerstandes welchen dieser erfährt, bemerkenswerthe Wärmeerscheinungen hervorzubringen. Bringt man Silicium in kleinen cylinderähnlichen Krystallen, wie sie nach Deville's Verfahren erhalten werden und mir von ihm mitgetheilt worden sind, in eine Porcellan- oder noch besser in eine Platinschale, welche mit einem der Pole der Säule in Verbindung steht, und schliefst die Leitung mittelst eines Platindrahtes von wenigstens 1 Millimeter Durchmesser indem man mit diesem Draht nur einen der kleinen Krystalle berührt, so sieht man alsbald diesen so wie die anliegenden Krystalle erglühen. Erhebt man den Draht etwas, so folgen sich alle Krystalle unter Bildung einer kleinen Kette, welche hellroth-glühend ist; es bildet sich zugleich ein je nach der Stärke der Säule mehr oder weniger deutlich sichtbarer Rauch, dessen Geruch an den bei dem Zerschlagen eines Stückes Hornstein auftretenden erinnert. — Diese intensive Wärmeentwickelung wird hervorgebracht durch den Widerstand, welchen die Electricität bei dem Durchgang durch das Silicium erfährt, denn man erhält dieses Resultat bei Anwendung einer Säule von solcher Stärke, dafs man bei dem Berühren der Platinschale mit

einem Draht aus demselben Metall nur einen schwachen Funken wahrnimmt.

Experimentirt man mit 20 Elementen einer Säule mit Salpetersäure, so sind die Wärmewirkungen äufserst intensiv; das Platingefäfs wird da, wo es mit der Substanz in Berührung ist, durchbohrt und geschmolzen, wie auch das Ende des Platindrahtes; zugleich entwickelt sich ein weifser Rauch unter Bildung von Kieselsäure, welche sich als Staub auf dem geschmolzenen Platin absetzt, und eine Siliciumverbindung dieses Metalls.

Mit Electroden von Kohle erhält man verwickeltere Erscheinungen, welche auf der Verbrennung der Kohle und den eben beschriebenen Wirkungen beruhen. Die Lichtentwickelung ist dann äufserst lebhaft, und das Auge vermag den Glanz nicht zu ertragen. In diesem Falle und in dem vorhergehenden mufs man auf einer Bergkrystall-Platte operiren, deren Oberfläche sich mit Kieselsäure überzieht; diese Kieselsäure scheint, unter dem Mikroscop betrachtet, im glasartigen Zustande zu sein.

Die von mir dargelegten Thatsachen zeigen deutlich den Einflufs der Berührung der Electroden mit den unlöslichen Substanzen für die Zersetzung der letzteren; dafs nämlich, bei Anwendung von Säulen von mittlerer Stärke, diese Zersetzung nicht direct durch die Electricität sondern durch secundäre Wirkungen hervorgebracht wird, welche die Natur häufig anwenden mufs.

Ueber Propylverbindungen;

von Dr. *Emil Erlenmeyer*.

(Vorgetragen im naturhistor.-medicin. Verein zu Heidelberg am 5. December 1862.)

Wie ich dem Vereine vor einiger Zeit*) mittheilte, wird das Glycerin $C_3H_8O_3$ durch Jodwasserstoff, wenn derselbe im Ueberschufs einwirkt, unter Ausscheidung von Jod in Propyljodür C_3H_7J übergeführt. Aus diesem Propyljodür läfst sich, wie ich schon früher andeutete, beim Erwärmen einer ätherischen Lösung desselben mit oxalsaurem Silber zunächst Oxalsäurepropyläther und aus diesem durch Ammoniak Propylalkohol C_3H_8O gewinnen **).

Ich versuchte nun, ob sich dieser Alkohol nicht direct durch Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf Propyljodür nach der Gleichung:

$$(C_3H_7J)_2 + Ag_2O + H_2O = (C_3H_8O)_2 + (AgJ)_2$$

darstellen lasse.

Zu dem Ende brachte ich in einem Kolben, der mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlapparats verbunden war, frisch gefälltes, noch feuchtes Silberoxyd und Propyljodür in dem der obigen Gleichung entsprechenden Verhältnifs zusammen und erhitzte dieses Gemisch im Wasserbade so lange, bis sich in dem Kühlrohr nicht mehr die für die Jodüre ziemlich characteristischen Tröpfchen zeigten, sondern die verdichtete Flüssigkeit in Streifen abflofs.

Ich bemerkte dabei, dafs aus dem oberen Ende des Kühlrohrs ein Gas austrat, das sich mit Brom zu einer in Wasser untersinkenden Flüssigkeit verband.

*) Verhandl. II, 141 (28. Juni 1861).

**) Verhandl. II, 193 (21. Februar 1862).

Der Inhalt des Kolbens bestand aus Jodsilber und zwei über einander geschichteten Flüssigkeiten. Nach Zusatz von noch etwas Wasser destillirte ich über der Lampe, bis das eingesetzte Thermometer auf 100° gestiegen war. Auch in der Vorlage hatten sich zwei Schichten gebildet; die obere bestand aus einer leicht beweglichen, dem Pfeffermünzöl ähnlich riechenden Flüssigkeit. Die untere Schicht trübte sich bei Zusatz von Wasser; es wurde defshalb eine gröfsere Menge desselben zugesetzt und so noch eine gewisse Portion der leichteren Flüssigkeit gewonnen.

Diese wurde mit Wasser noch mehrmals gewaschen, dann mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und aus dem Wasserbad destillirt. Sie ging vollständig zwischen 60 und 62° über und erwies sich bei der Analyse als Propyläther $C_6H_{14}O$. Die Bildung desselben versteht sich leicht, wenn man sich denkt, dafs nach folgender Gleichung 1 Mol. Silberoxyd auf 2 Mol. Propyljodür eingewirkt haben :

$$(C_3H_7J)_2 + Ag_2O = C_3H_7OC_3H_7 + (AgJ)_2.$$

Man kann sich aber die Bildung des Propyläthers auch noch in anderer Weise denken, indem man annimmt, dafs sich nach der weiter oben gegebenen Gleichung zuerst Propylalkohol gebildet und dafs dieser dann entweder als solcher auf Propyljodür eingewirkt habe :

$$C_3H_7OH + C_3H_7J = C_3H_7OC_3H_7 + JH;$$

oder wenn man die Annahme für zulässig hält, dafs sich ein Gemisch von Silberoxyd und Propylalkohol so verhält, als wenn es Silberpropylalkoholat wäre :

$$(C_3H_7OH)_2 + Ag_2O = (C_3H_7OAg)_2 + H_2O,$$

so kann man sich denken, dafs sich dieses dann mit Propyljodür nach folgender Gleichung umgesetzt habe :

$$C_3H_7OAg + C_3H_7J = C_3H_7OC_3H_7 + AgJ.$$

Mag man nun den einen oder anderen oder den dritten Vorgang für richtig halten, jedenfalls mufs die Bildung des

Aethers, eines Anhydrids, in einer überschüssiges Wasser enthaltenden Flüssigkeit für Diejenigen von Interesse sein, welche noch der Ansicht huldigen, dafs die Aether nur durch Wasserentziehung aus den Alkoholen entstehen könnten.

Die unter dem Aether befindliche wässerige Schicht wurde zunächst aus dem Wasserbad destillirt, so lange noch ölige Streifen in dem Kühlrohr sichtbar waren. Das Destillat wurde dann mit kohlensaurem Kali gesättigt; dadurch schied sich über der wässerigen Lösung dieses Salzes eine Flüssigkeitsschicht ab, welche durch eine Glashahnburette getrennt und mit entwässertem Kupfervitriol zusammengebracht wurde. Nach eintägigem Stehen wurde sie auf eine neue Portion des genannten Entwässerungsmittels gegossen und, da keine Bläuung mehr eintrat, nach einigen Stunden destillirt. Fast die ganze Menge ging bei 80° über. Bei einer nochmaligen Destillation zeigte diese Fraction den constanten Siedepunkt von 80°. Sie wurde analysirt. Mehrere übereinstimmende Analysen lieferten Resultate, welche genau der Zusammensetzung des Aethylalkohols entsprechen.

Dieses unerwartete Ergebnifs hätte wohl zu der Vermuthung Veranlassung geben können, dafs in der That bei der Einwirkung des Gemenges von Silberoxyd und Wasser auf das Propyljodür Aethylalkohol entstanden sei. Da ich mir jedoch für eine so ungewöhnliche Zersetzungsweise keinerlei Erklärung zu geben im Stande war, so kam ich durch weiteres Nachdenken zu der Annahme, dafs der analysirte Alkohol ein besonderes Hydrat des Propylalkohols sein müsse, dessen Zusammensetzung $(C_3H_7OH)_2 + H_2O = C_6H_{18}O_3$ die dreifache des Aethylalkohols repräsentirt. Voraussichtlich existirt diese Verbindung im Gaszustand nicht, so dafs, wenn man die Dampfdichte derselben bestimmte, man ein mit der Dampfdichte des Aethylalkohols übereinstimmendes Resultat erhalten würde, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Berechnete Dampfdichte des Propylalkohols C_3H_8O = 60
Diese Zahl verdoppelt für $(C_3H_8O)_2$ giebt 120
Berechnete Dampfdichte des Wassers H_2O = . . . 18

giebt in Summa . 138

Diese 138 Gewichtstheile nehmen den Raum ein von 3 . H_2, d. h. den Raum von 3 Volumen *). Im 1 Vol. Dampf dieses Hydrats sind also enthalten $^{138}/_3$ = 46 Gewichtstheile, das ist so viel, wie in 1 Vol. Aethylalkoholdampf enthalten ist. Die Dampfdichtebestimmung würde also hier keinen Aufschlufs gegeben haben.

Ich brachte den noch übrigen Alkohol auf neue Mengen entwässerten Kupfervitriol und liefs ihn einige Tage damit in Berührung, während welcher Zeit noch eine deutliche Bläuung eingetreten war. Bei der nun eingeleiteten Destillation stieg das Thermometer sofort auf 82° und fast die ganze Menge der Flüssigkeit ging bei dieser Temperatur über, bei 86° war das Gefäfs trocken.

Die Analyse des Destillats, welches ich einer nochmaligen Rectification unterwarf, lieferte aber noch zu wenig Kohlenstoff: 55,25 pC. **) statt 60,0, die reiner Propylalkohol verlangt.

Obgleich Berthelot in seiner *Chimie organique fondée sur la synthése* I, 114 angiebt, dafs sein Propylalkohol, den es aus Propylen erhalten, bei 81 bis 82° zu sieden begonnen,

*) Gewöhnlich pflegt man zu sagen, dafs H_2 2 Volume einnimmt. Das könnte nur geschehen, wenn H_2 = zwei getrennt existirenden Atomen wäre. Da aber H_2 ein kleinstes Gastheilchen Wasserstoff, d. h. 1 Molecul ausmacht, so kann H_2 auch nur 1 Vol. einnehmen. Man hat die Annahme von getrennt existirenden Atomen verlassen, aber die dieser Annahme entsprechende Bezeichnungsweise beibehalten.

**) Etwas mehr als dem Gehalt 54,54 des Hydrats $(C_3H_8O)_3 + H_2O$ entspricht, vielleicht war diesem eine geringe Menge wasserfreier Alkohol beigemischt.

aber noch wasserhaltig gewesen sei, so führte ich doch meinen Alkohol, um vollständig sicher zu sein, dafs ich es wirklich mit einer Propylverbindung zu thun hatte, mit Jod und Phosphor unter Zusatz von etwas Wasser wieder in Jodür über. Als ich dieses Jodür im Wasserbad direct aus dem Bildungsgefäfs überdestillirte, stieg das Thermometer auf 73° und blieb während der ganzen Destillation, die ziemlich rasch verlief, auf diesem Punkte constant. Da das Aethyljodür nach Frankland bei 72°,2 siedet, so dachte ich im ersten Augenblick wieder, eine Aethylverbindung unter den Händen zu haben. Nachdem jedoch das Destillat gereinigt und getrocknet war, zeigte es bei der Rectification den constanten Siedepunkt des Propyljodürs = 89° und die Analyse, sowie die Bestimmung des spec. Gewichts (bei 16° gefunden: 1,714, während das Aethyljodür bei dieser Temperatur 1,946 wiegt) beseitigten allen Zweifel, dafs das Jodür wirklich Propyljodür war *).

Um den Alkohol vollständig wasserfrei zu erhalten, versetzte ich ihn mit einer seinem Wassergehalt entsprechenden Menge Natrium und destillirte. Das Thermometer stieg bis auf 85°,5. Leider war es mir eingetretener Krankheit wegen nicht möglich, das Destillat sogleich zu analysiren. Als ich es vier Wochen später der Analyse unterwarf, zeigte es wieder die Zusammensetzung des Aethylalkohols **).

Bei einem zweiten Versuch der Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf Propyljodür richtete ich den Apparat

*) Ich überzeugte mich ferner, dafs Aethyljodür mit Wasser gemischt auf dem Wasserbad bei 64° überdestillirt. Es ist möglich, dafs darauf die Angabe von Gay-Lussac (Gmelin's Handbuch IV, S. 681) beruht, das Aethyljodür siede bei 64°,6.

**) Es scheint kein Zweifel zu sein, das der Propylalkohol von Berthelot und der meinige Isomere sind von dem, welchen Chancel Compt. rend. XXXVII, 410 beschreibt.

so ein, dafs ich das Gas, welches ich bei der ersten Operation beobachtet hatte, in einem grofsen Ballon auffangen und dort mit dampfförmigem Brom zusammenbringen konnte. Es bildete sich eine ziemlich erhebliche Menge eines Bromürs *), das bei 140° zu sieden begann. Die nähere Untersuchung desselben habe ich bis jetzt nicht vornehmen können, aber es ist wohl kein Zweifel, dafs das entwickelte Gas Propylen war, das sich aus dem Propyljodür nach folgender Gleichung bildete :

$$(C_3H_7J)_2 + Ag_2O = (C_3H_6)_2 + (AgJ)_2 + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf Propyljodür laufen demnach drei Reactionen nebeneinander her, welche zur Folge haben :

1) die Bildung des Propyläthers,
2) die Bildung des Propylalkohols,
3) die Bildung des Propylens.

Ich werde mich bemühen, das Verhältnifs zu bestimmen, in welchem diese drei Körper gebildet werden. Ebenso soll die Untersuchung der Derivate der Propyljodüre aus dem Glycerin fortgesetzt und weiter darüber berichtet werden.

---

*) Eine Analyse von 0,3687 Grm. des rohen und von überschüssigem Brom gereinigten und getrockneten Bromürs gab für Kohlenstoff (15,52 pC.) und Wasserstoff (2,2 pC.) Zahlen, welche ungefähr in der Mitte liegen zwischen denen, welche Aethylenbromür und Propylenbromür verlangen. Dieses Resultat erklärt sich vielleicht durch eine Beobachtung, welche Herr D. Woieikoff vor Kurzem in meinem Laboratorium machte (vgl. Ztschr. Chem. Pharm. VI.), dafs sich nämlich beim Zusammenbringen von Propylen mit überschüssigem Brom oft eine gröfsere Menge von $C_3H_5Br_3$ als von $C_3H_6Br_2$ bildet. Bedenkt man nun, dafs das Aethylenbromür $C_2H_4Br_2$ nahezu $^2/_3$ der Bestandtheile von $C_3H_5Br_3$ enthält, so läfst sich das Resultat der Analyse des nicht fractionirten Bromürs verstehen.

Ueber das Zerfallen der Wassers in seine Bestandtheile;

von *H. Sainte-Claire Deville* *).

Zweite Mittheilung.

Wenn man 1 bis 2 Kilogramm geschmolzenes Platin in Wasser gieſst, wie wir, Debray und ich, es oft gethan haben, so beobachtet man eine reichliche Entwickelung eines explosiven Gases, das aus Wasserstoff und Sauerstoff nebst einer gewissen Menge Stickstoff besteht, welcher letztere im Wasser gelöst war und durch die Wärme frei gemacht wird. Das ist die Wiederholung im Grofsen eines von Grove ausgeführten Versuches, welcher das Wasser durch Berührung mit, noch ziemlich unter seinen Schmelzpunkt erhitztem Platin zersetzte; dieser Versuch war der Ausgangspunkt meiner Untersuchungen über das Zerfallen.

Wie geht es zu, dafs das Platin so leicht bei der Einwirkung der durch Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff entwickelten Wärme schmilzt, und dafs das geschmolzene oder nur bis zum Weifsglühen erhitzte Platin das Wasser zersetzt? Diese Frage habe ich mir bezüglich dieser, anscheinend sich widersprechenden Thatsachen vor mehr als fünf Jahren **) gestellt, und damals schon die Lösung vorausgesehen, welche ich in meiner kürzlich veröffentlichten ersten Mittheilung über das Zerfallen des Wassers ***) gegeben habe. Es bleibt mir noch übrig, eine Erklärung zu geben für das Zerfallen des Wassers, wie es

*) Compt. rend. LVI, 322.

**) Compt. rend. XLV, 857 (diese Annalen CV, 383; *d. R.*).

***) Compt. rend. LVI, 195 (S. 184 dieses Bandes der Annalen; *d. R.*).

in dem speciellen Falle statt hat, welchen Grove entdeckte; und diefs will ich hier in wenig Worten thun, durch Darlegung einer Reihe von Versuchen und analytischen Proben.

Man füllt ein Porcellanrohr von 5 bis 6 Centimeter Durchmesser recht genau mit reinen und vorher zum Glühen erhitzten Porcellanstücken; man leitet einen raschen Strom von Kohlensäuregas hindurch, welches man vorher durch Wasser von 90 bis 95° streichen liefs; endlich erhitzt man das Porcellanrohr so stark, als diefs bei Anwendung dichter Kohle als Brennmaterial und eines Ventilator- oder Balg-Gebläses möglich ist. Es läfst sich leicht feststellen, dafs nur eine kleine Menge Wasserdampf in seine Elemente, Wasserstoff und Sauerstoff, zerlegt wird. Zu dem Ende fängt man das Gas in langen, 1 Meter hohen, am einen Ende geschlossenen Röhren auf, welche mit Kalilösung gefüllt sind und in eine kleine Wanne tauchen, welche gleichfalls concentrirte Aetzkalilauge enthält. Nach 2 Stunden hat man 25 bis 30 Cubikcentimeter eines stark explosiven Gasgemisches erhalten, welches bei zwei Versuchen folgende Zusammensetzung ergab :

Sauerstoff	46,1	46,8
Wasserstoff	35,4	31,9
Kohlenoxyd	12,0	10,7
Stickstoff	6,5	10,6 *)
	100,0	100,0.

Man kann somit ohne poröse Röhre den Versuch ausführen, welchen ich neulich bezüglich des Zerfallens des Wassers beschrieben habe. Aber die in derselben Zeit und unter denselben Umständen erhaltenen Mengen Gas sind viermal kleiner. Diefs beruht offenbar darauf, dafs viel

*) Bezüglich der Anwesenheit von Stickstoff und Kohlenoxyd in dem Gasgemische und der Ursache des Ueberwiegens des Sauerstoffs vgl. die angeführte Abhandlung.

gröfsere Mengen Sauerstoff- und Wasserstoffgas, welche hier nicht durch die Wirkung eines Filters — denn als ein solches wirkt die poröse Röhre — von einander getrennt werden, sich in den weniger heifsen Stellen des Apparates wieder vereinigen.

Aber wefshalb wird nicht die ganze Menge des Knallgases bei dem Erkalten wieder zu Wasser? Diefs beruht auf zwei Ursachen.

Die erste, eine rein physikalische, ist auch die Ursache einer sehr bekannten Thatsache: der Unverbrennlichkeit des Knallgases, wenn dieses einer grofsen Menge eines indifferenten Gases, wie Kohlensäure oder Stickstoff, beigemischt ist. Ein solches Gemische widersteht in der That der Einwirkung des electrischen Funkens und entzündet sich nicht bei Berührung mit einem brennenden Körper. Doch könnte es nicht langsam durch ein mit Porcellanstücken gefülltes und zum Rothglühen erhitztes Rohr geleitet werden, ohne dafs die Elemente, welche der Verbindung fähig sind, sich vollständig mit einander vereinigen.

Es wirkt somit noch eine andere Ursache, und diese ist eine rein mechanische: nämlich die Geschwindigkeit der Gase, welche in meinen Apparaten durch das Porcellanrohr strömen; hierauf beruht die Schnelligkeit des Erkaltens oder der Rückkehr zu derjenigen Temperatur, bei welcher der Sauerstoff und der Wasserstoff, wenn in einer grofsen Menge Kohlensäure zertheilt, sich nicht mehr mit einander vereinigen.

So mufs man auch Grove's Versuch erklären und die Versuche derselben Art, welche Debray und ich ausgeführt haben. Geschmolzenes Platin in Berührung mit Wasser verwandelt zunächst rings um sich herum eine kleine Menge

Wasser in Dampf *). Dieser stark erhitzte Dampf zersetzt sich theilweise und im Verhältnifs der Zerfallungs-Tension, welche der Temperatur des schmelzenden Platins entspricht. Der Theil, welcher dem Zerfallen unterlag und dessen Volum im Verhältnifs zu seinem Gewicht beträchtlich ist, wird rasch abgekühlt, weil er nach der Oberfläche des Wassers aufzusteigen strebt, während das Platin rasch sinkt, und die Geschwindigkeit dieses Erkaltens ist eine solche, dafs ein Theil des Knallgases der Wiedervereinigung entgeht. Diefs schliefst nur ein, dafs für die vollständige Verbrennung einer begrenzten Menge Knallgas eine begrenzte Zeit erforderlich ist; und dafs dem so sei, wird durch die Einwirkung von Metallgeweben auf verbrennende Gase erwiesen.

Aufserdem läfst sich in dem so erhaltenen Gasgemische die Anwesenheit einer grofsen Menge Stickstoff nachweisen. Es ist wahrscheinlich, dafs der zerfallene Wasserdampf der Wiedervereinigung unter dem zweifachen Einflusse dieses indifferenten Gases und der Erkaltungs-Geschwindigkeit widerstehe. Diefs ist auch der Grund, wefshalb es mir nicht gelungen ist, reines Wasser, in Form eines sehr raschen Dampfstromes durch ein sehr stark erhitztes Platinrohr geleitet, zum Zerfallen zu bringen. Das Wasser hat sich vollständig wiedergebildet, erstlich wegen der Abwesenheit eines fremden Gases, welches das verbrennliche Gasgemische weniger verbrennlich macht, und dann weil die latente Wärme des

---

**) Die specifische Wärme und die latente Schmelzwärme des Platins sind nur sehr gering; seine Schmelztemperatur liegt viel weniger hoch, als man sich diefs gewöhnlich vorstellt (unterhalb 1900°), so dafs die Wärmemenge, welche zum Schmelzen von 1 Kilogramm Platin nöthig ist, nur so grofs ist wie die zum Erhitzen von 1 Kilogramm Wasser von 0 auf 100° erforderliche. Diese Zahlen sind durch Debray und mich bestimmt worden.

Wasserdampfes, welche beträchtlich ist, einem sehr raschen Erkalten der gasförmigen Masse ein Hindernifs entgegenstellt.

In einer demnächstigen weiteren Mittheilung werde ich neue Versuche über das Zerfallen der Kohlensäure und mit verschiedenen zusammengesetzten Gasen darlegen.

Analyse des Szajbelyit's;

von *August Stromeyer.*

Professor K. Peters in Wien hat zu Rezbanya im südöstlichen Ungarn ein borsäurehaltendes Mineral entdeckt, welchem er zu Ehren des K. K. Bergmeisters Szajbelyi den obigen Namen beigelegt hat *). „Es findet sich daselbst in einem grauen feinkörnigen stark splitterigem Kalkstein, und giebt sich durch kreisrunde lichtere Flecke auf demselben zu erkennen. Durch Behandlung desselben mit Säuren wurden mikroscopische Krystalle erhalten, welche klinorhombisch sein könnten. Nach den chemischen Reactionen bestanden sie aus einem wasserhaltigen Borat von Talkerde und Natron mit Chlorgehalt. Die kreisrunden Flecke haben einen dunkeln Rand und zeigen eine viel höhere Härte wie Kalkspath."

Herr Oberlehrer Dr. Guthe hierselbst hatte von Herrn Prof. Peters eine Probe dieses Kalksteins zu einer quantitativen Analyse erhalten, welche er mir zu überlassen die Güte hatte. Ich hing denselben in ganzen Stücken in einem

*) Kenngott, Uebersicht der Resultate mineralogischer Forschungen für 1861; aus den Verhandlungen der Wiener Academie XLIV, 143.

Trichter in Wasser auf, welchem 2 bis 3 pC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht zugesetzt waren, und liefs sie darin mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur. Es schied sich bald ein krystallinisches Pulver ab; zuletzt aber, als die Säure keine Einwirkung mehr zeigte, blieben aufserdem noch runde Körner von der Gröfse einer Linse bis zu der einer Erbse zurück. Sie waren aufsen weifs, innen gelblich, halb durchscheinend, wachsartig. Ich erhielt 16,65 pC. des Kalksteins an Nadeln und 14,85 an Körnern.

Professor Peters erwähnt der letzteren nicht; vermuthlich hat er den Kalkstein vor der Behandlung mit Säuren gepulvert, wodurch sie ihm entgangen sind.

Herr Dr. Guthe konnte unter dem Mikroscop an den Nadeln keine bestimmbaren Krystalle finden; die Härte der Körner fand er zwischen Kalkspath und Flufsspath. Ich fand das spec. Gewicht der Nadeln 2,7, das der Körner 3,0.

Vor dem Löthrohr schmelzen beide schwierig zu einer weifsen Schlacke, welche mit Kobaltsolution schmutzig roth wird. Mit saurem schwefelsaurem Kali und Flufsspath färben sie die Flamme grün. Mit Soda erhält man eine trübe, von Mangan grün gefärbte Schmelze.

In einer Glasröhre erhitzt gaben sie Wasser, das weder Borsäure noch Salzsäure enthielt.

In Säuren lösen sie sich, aber gar nicht leicht. Die salpetersaure Lösung des Kalksteins zeigt auch mit Curcumapapier nur eine ganz schwache Reaction auf Borsäure und gar keine auf Salzsäure, und man hätte eine viel stärkere Säure zur Gewinnung der beiden Borate anwenden können, als ich that. Die salpetersaure Lösung der Borate giebt mit salpetersaurem Silberoxyd Chlorsilber. Nach Salmiakzusatz fällt Ammoniak Eisenoxyd. Im Filtrat war weder Kalk noch Mangan nachzuweisen, aber viel Talkerde mit phosphorsaurem Natron. Dagegen konnte ich Natron wenigstens

in bestimmbarer Menge nicht finden. Es wurden einige Decigramme mit Schwefelsäure und Flufssäure abgedampft, in Wasser gelöst, mit Barytwasser, Talkerde, Eisenoxyd und Schwefelsäure ausgefällt; das Filtrat durch Kohlensäure und Erhitzen von Baryt befreit, reagirte fast gar nicht alkalisch. Schwefelsäure fällte noch eine Spur von Baryt aus, und als dann zur Trockene verdampft wurde, blieb nur eine ganz geringe Menge eines Salzes zurück, das aber nur aus schwefelsaurer Talkerde bestand, da ja die Talkerde nicht ganz unlöslich im Wasser ist. Die Auflösungen der beiden Borate in Säuren gelatiniren beim Abdampfen nicht, geben aber reichlich Krystalle von Borsäure, an der Grünfärbung der Alkoholflamme und Bräunung des Curcumapapiers zu erkennen.

Analyse der Nadeln.

Lufttrocken verloren sie bei 100° C. nicht mehr an Gewicht.

1) 0,5 Grm. wurden mit 2,5 doppelt-kohlensaurem Kali geschmolzen. Die Schmelze, welche grün von Mangan war, ward mit Wasser ausgekocht, der Lauge 0,8 Salmiak zur Sättigung eines Theils des Kali und noch kohlensaures Ammoniak zur Abscheidung einer Spur von Kieselerde zugesetzt. Dann ward stark concentrirt, wo sich noch ein wenig Talkerde abschied. Sie ward nun mit kieselfreier Flufssäure eingetrocknet, und das gebildete Borfluorkalium nach der von mir, Band C dieser Annalen, beschriebenen Methode erhalten. Es enthielt noch etwas Fluormagnesium und ward daher durch Auflösen in kochendem Wasser, Filtriren und Abdampfen gereinigt. Es wog dann 0,655 = 0,1826 BO^3 oder 36,52 pC. — Die Talkerde und das Eisenoxyd wurden in Salzsäure gelöst. Das wenige Fluormagnesium ward mit Schwefelsäure zersetzt und hinzugefügt, Salmiak zugesetzt, und nun mit Ammoniak 0,008 Eisenoxyd erhalten = 1,6 pC. Es ward in Salzsäure gelöst und mit essigsaurem Kali kochend gefällt, allein aus dem Filtrat war kein Mangan durch Schwefelammonium zu erhalten. Da nun auch die ammoniakalische Talkerdelösung damit nicht reagirte, so ward ihr phosphorsaures

Natron zugesetzt, und dadurch 0,728 $2MgO, PO^5$ = 0,2616 Talkerde oder 52,32 pC. erhalten.

2) 0,5 wurden mit chlorfreiem kohlensaurem Kali geschmolzen. Die Lauge mit Salpetersäure angesäuert, gab mit salpetersaurem Silberoxyd 0,01 AgCl = 0,00247 Cl oder 0,49 pC. Das überschüssige Silber ward mit Salzsäure entfernt, dann mit Kalilauge neutralisirt, noch 1,0 doppelt-kohlensaures Kali zugesetzt, concentrirt und endlich mit Flufssäure eingetrocknet. Erhalten 0,66 KF, BF^3 = 0,184 oder 36,8 pC. BO^3.

3) 0,501 geglüht liefsen 0,466, verloren also 0,035 = 6,98 pC. Wasser. Sie wurden dann mit Schwefelsäure und Flufssäure abgedampft, und daraus 0,009 Fe^2O^3 = 1,78 pC. und 0,735 $2MgO, PO^5$ = 0,264 oder 52,71 pC. Talkerde erhalten.

4) 0,5 geglüht liefsen 0,465. Also 0,035 oder 7 pC. Wasser. In Salzsäure gelöst, blieb eine geringe Menge kohliger Materie, welche verbrannt ward, und 0,001 Quarz = 0,2 pC. Der Flüssigkeit ward ohne weiteres Salmiak und Ammoniak zugesetzt, und so 0,008 Fe^2O^3 = 1,6 pC. und 0,73 $2MgO, PO^5$ = 0,2623 oder 52,46 pC. Talkerde erhalten. Die Behandlung mit Flufssäure scheint darnach überflüssig zu sein.

Es wurden also erhalten :

					Im Mittel
BO^3	36,52	36,80	—	—	36,66
MgO	52,32	—	52,71	52,46	52,49
Fe^2O^3	1,60	—	1,78	1,60	1,66
Cl	—	0,49	—	—	0,49
HO	—	—	6,98	7,00	6,99
Quarz	—	—	—	0,20	0,20
Spuren von Kohle und Manganoxyd					98,49.

Rechnet man das Chlor als Chlormagnesium und das Eisenoxyd als Brauneisenstein $2Fe^2O^3, 3HO$, und vertheilt darnach Wasser und Talkerde, so erhält man :

BO^3	36,60
MgO	52,24
HO	6,70
	95,60

Uebertrag	95,60
$2\,Fe^2O^3$, 3 HO	1,95
MgCl	0,64
Quarz	0,20
	98,39.

Die letzten drei Stoffe als unwesentlich weggelassen, ergiebt sich für das Borat :

BO^3	38,35
MgO	54,65
HO	7,00
	100,00.

Diefs entspricht der Formel $3\,(5\,MgO,\ 2\,BO^3) + 4\,HO$, welche verlangt :

BO^3	38,33
MgO	55,06
HO	6,61
	100,00.

Analyse der Körner.

Sie verloren bei 100° C. ebenfalls nicht an Gewicht.

1) 0,5 mit kohlensaurem Kali geschmolzen, und wie früher behandelt lieferten 0,615 KF, BF^3 = 0,1715 oder 34,3 pC. BO^3, 0,018 Fe^2O^3 = 3,6 pC. und 0,679 2 MgO, PO^5 = 0,244 MgO oder 48,8 pC.

2) 0,5 ebenso gaben 0,626 KF, BF^3 = 0,1745 BO^3 oder 34,9 pC.

3) 0,5 wurden in Salpetersäure gelöst, was ohne Rückstand geschah. Salpetersaures Silberoxyd fällte 0,004 AgCl = 0,001 oder 0,2 pC. Chlor. Nach Entfernung des überflüssigen Silbers mit Salzsäure ward mit Schwefelsäure und Flufssäure abgedampft und dann daraus erhalten : 0,014 Fe^2O^3 = 2,8 pC. und 0,697 2 MgO, PO_5 = 0,2504 oder 50,08 pC.

4) 0,509 geglüht liefsen 0,446, verloren also 0,063 Wasser = 12,37 pC. Ich versuchte dann die Borsäure einmal nach dem ursprünglichen Vorschlage von Berzelius zu bestimmen, durch Abdampfen mit Flufssäure im Wasserbade. Es bilden sich MgFl und MgF, BF^3, welche durch Wasser,

worin nur das letztere löslich ist, sich trennen lassen. Die Lösung ward stark concentrirt und dann mit essigsaurem Kali wie sonst behandelt. Allein die Ausbeute an KF, BF^3 war viel zu gering. Die Abscheidung der Borsäure von den Basen wird daher zur quantitativen Bestimmung derselben nicht zu vermeiden sein.

Es waren also erhalten :

					Im Mittel
BO^3	34,3	34,90	—	—	34,60
MgO	48,8	—	50,08	—	49,44
Fe^2O^3	3,6	—	2,80	—	3,20
Cl	—	—	0,20	—	0,20
HO	—	—	—	12,37	12,37
					99,81.

Wird das Chlor als Chlormagnesium, das Eisenoxyd als $2\,Fe^2O^3$, 3 HO gerechnet, so ergiebt sich :

BO^3	34,60
MgO	49,33
HO	11,83
	95,76
$2\,Fe^2O^3$, 3 HO	3,47
MgCl	0,29
	99,52.

Werden letztere beide als unwesentlich weggelassen, so ergiebt sich für das Borat :

BO^3	36,13
MgO	51,52
HO	12,35
	100,00.

Diefs entspricht der Formel $3\,(5\,MgO,\,2\,BO^3) + 8\,HO$, welche verlangt :

BO^3	35,95
MgO	51,65
HO	12,40
	100,00.

Die Körner enthalten also dasselbe Verhältnifs von Borsäure zu Talkerde, wie die Nadeln, aber doppelt so viel Wasser. Wenn es für nöthig gehalten werden sollte, ihnen einen eigenen Namen beizulegen, so wird Herrn Professor Peters die Wahl desselben zustehen.

Sollte der Kalkstein, welcher diese beiden Borate enthält, sich in gröfserer Menge in Ungarn finden und von einem eben so reichen Gehalt, wie meine Probe, so würde er sich zur Fabrikation von Borax verwenden lassen. Ich erhielt, wie oben angeführt, 16,65 pC. Nadeln und 14,85 pC. Körner, woraus nach den Analysen sich ein Gehalt von 11 pC. BO^3 für den Kalkstein berechnet, was 30 pC. Borax entspricht. Durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron wird die Borsäure nur unvollständig ausgezogen; man müfste also schon den feingepulverten Kalkstein mit kohlensaurem Natron glühen. Dabei wird man einen Ueberschufs davon anwenden müssen, doch wohl 20 bis 25 pC., um eine starke Frittung zu bewirken. 11 BO^3 verlangen zu Borax nur circa 9 NaO, CO^2, und man wird einfach borsaures Natron NaO, BO^3 erhalten. Um diefs in Borax (NaO, 2 BO^3 + 10 HO) zu verwandeln, müfste man die passend concentrirte Lösung mit Kohlensäure behandeln, wo aus 2(NaO, BO^3) NaO, 2 BO^3 und NaO, CO^2 entsteht. Da der Borax 12 Theile kaltes Wasser, das krystallisirte kohlensaure Natron nur etwa sein gleiches Gewicht verlangt, wird eine Trennung beider Salze durch Krystallisation wohl ausführbar sein. Die Mutterlaugen würden abgedampft und von Neuem zum Glühen verwendet. Die Hitze brauchte übrigens wahrscheinlich nur sehr mäfsig zu sein, so dafs der Kalkstein seine Kohlensäure gröfstentheils behielte, was das Auslaugen erleichtern würde.

Sollte eine sehr billige Salzsäure zu Gebote stehen, so wäre es vorzuziehen, dadurch die Borate zuvor aus dem Kalkstein zu isoliren, die man dann auch an entfernte Boraxfabriken versenden könnte.

Hannover, den 3. März 1863.

Ueber die Atomgewichte von Kobalt und Nickel;

von Dr. *W. J. Russell.*

I. *Kobalt.*

Wenn Kobaltoxyd bei Zutritt der atmosphärischen Luft geglüht wird, so kann keine Verbindung von einer constanten Zusammensetzung erhalten werden, da das Gewicht des Oxyds sich mit jedem wiederholten Glühen mehr oder weniger ändert. In manchen Fällen nähert sich das Gewicht so sehr demjenigen, welches die Formel Co_3O_4 verlangt, dafs die Annahme, das Oxyd habe diese Zusammensetzung, gerechtfertigt erscheint; in anderen Fällen wiederum ist die Verminderung der Art, dafs das Gewicht nur um ein Geringes gröfser gefunden wird, als das, welches dem reinen Oxydul zukommt. Diesen Wechsel im Gewichte kann man nach Belieben hervorbringen, je nachdem man die Intensität der Glühhitze und die Dauer der Zeit, welche man dem Oxyde zum Abkühlen läfst, ändert. Ist das Oxyd über einer Gebläselampe stark geglüht und schnell abgekühlt, so stimmt seine Zusammensetzung sehr nahe mit der des Oxyduls überein; ist es dagegen langsam erkaltet, oder ist die Glüh-

hitze weniger heftig gewesen, so findet man in ihm einen gröfseren Gehalt an Sauerstoff. Hiernach erscheint es wahrscheinlich, dafs die höheren Oxydationsstufen des Kobalts bei hoher Temperatur zersetzt werden, und dafs sie sich beim Erkalten des Oxyduls in gröfserem oder geringerem Mafse regeneriren.

Wird hingegen Kobaltoxyd in einem Tiegel unter Kohlensäure heftig geglüht, und läfst man es dann erkalten, ohne dafs die atmosphärische Luft Zutritt hat, so wechselt es vollständig seine Farbe, indem es vom Schwarz in ein helleres Braun übergeht. Auf diese Farbenveränderung wurde ich zuerst durch meinen Freund Dr. Dexter aufmerksam gemacht. Ich habe diese braune Substanz sorgfältig untersucht, und zahlreiche Analysen haben es bestätigt, dafs sie reines Kobaltoxydul ist. Um zu zeigen, wie constant die Zusammensetzung des Körpers ist und mit welcher Leichtigkeit er gebildet werden kann, führe ich die folgenden Versuche an: 1,3971 Grm. schwarzes Kobaltoxyd wurden fünf Minuten lang über einer Gebläselampe in einem Strome Kohlensäure geglüht, in einer Atmosphäre desselben Gases abgekühlt und dann gewogen. Das Gewicht war 1,3017 Grm. Dieselbe Portion wurde dann an der Luft erhitzt, um sie zurück in schwarzes Oxyd zu verwandeln, und wieder unter Kohlensäure geglüht: sie wog dann 1,3015 Grm.

Versuch	Angewandt	Gewicht nach dem Glühen unter CO_2	Procente CoO
1.	1,3971	1,3017	93,17
1.	ditto (wiederum geglüht)	1,3015	—
2.	1,1114	1,0357	93,18
3.	1,0108	0,9414	93,19.

In der letzten Columne ist der durch die Versuche gefundene Procentgehalt an Kobaltoxydul angegeben, welchen diese Probe des schwarzen Oxyds enthielt.

Um zu ermitteln, ob das Oxyd durch längeres Erhitzen unter Kohlensäure eine noch weitere Veränderung erfahren würde, wurde eine abgewogene Menge des braunen Oxyduls über der Gebläselampe 45 Minuten lang unter Anwendung der gröfstmöglichsten Hitze geglüht, indem der Platintiegel noch in einen Graphittiegel gestellt wurde; indessen war nicht die geringste Aenderung in dem Gewichte des Oxyduls zu bemerken. Dafs diefs braune Oxydul nicht mit einem höheren Oxyde des Kobalts vermischt ist, wurde ferner dadurch bewiesen, dafs es in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Säure in Jodkalium und Stärke enthaltendes Wasser abdestillirt wurde, wodurch keine Spur einer blauen Färbung erzeugt wurde.

Durch Reduction bekannter Gewichtsmengen mittelst Wasserstoff wurde die Zusammensetzung dieses Körpers ermittelt. Die ersten zwei Versuche ergaben beispielsweise die folgenden Resultate :

1,2612 Grm. braunes Oxydul lieferten 0,9915 Grm. Metall.
0,8193 „ „ „ „ 0,6441 „ „

Hieraus leitet sich der folgende Procentgehalt an Kobalt ab :

1. Versuch : 78,61
2. „ : 78,61.

Diese Versuche wurden angestellt, bald nachdem Schneider seine Arbeit über die Atomgewichte von Kobalt und Nickel *) veröffentlicht hatte; und da meine Werthe so sehr von der Zahl 78,94 abwichen, welche erhalten werden mufste, wenn sein Aequivalent 30 genau gewesen wäre, so wurde ich veranlafst, eine Versuchsreihe zu unternehmen, um wo möglich das wahre Atomgewicht dieses Metalles festzustellen. Die Schwierigkeit, welche früher in der Darstellung von

*) Pogg. Ann. CI, 387 (im Ausz. diese Ann. CIV, 220; *d. R.*).

reinem Kobaltoxydul vorhanden war, machte eine Bestimmung des Atomgewichtes durch die so einfache Methode der Reduction mittelst Wasserstoffs unmöglich. Rothoff, welcher meines Wissens zuerst Versuche über das Aequivalent des Kobalts anstellte, bestimmte das Chlor in einer bekannten Menge Chlorkobalt durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd. Das Atomgewicht, welches sich aus seinen Versuchen ergab, war 29,45. Schneider, welcher den Gehalt an Kobalt und Kohlenstoff in dem oxalsauren Salze bestimmte, leitete 30 als das wahre Atomgewicht ab. Dumas*), welcher in noch neuerer Zeit diesen Gegenstand untersuchte, bediente sich einer ähnlichen Methode wie Rothoff; nur ermittelte er den Chlorgehalt durch Titriren mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, anstatt das gebildete Chlorsilber zu wägen. Aus seinen Versuchen, welche zwischen 29,50 und 29,57 variiren, findet er 29,5 als das wahrscheinliche Aequivalent des Kobalts.

Die Eigenschaften des braunen Kobaltoxyduls lassen es geeignet erscheinen, um vermittelst desselben das Atomgewicht zu bestimmen. Es ist leicht darzustellen, hat eine sehr bestimmte Zusammensetzung, ist nur wenig hygroscopisch und kann ohne Mühe zu Metall reducirt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet es nur eine sehr geringe Veränderung in seiner Zusammensetzung; einige Proben hielten sich Wochen lang, ohne das Geringste von Sauerstoff aufzunehmen; in einer anderen Menge konnte, nachdem acht oder neun Monate nach ihrer Darstellung verflossen waren, nur eine Spur eines höheren Oxydes nachgewiesen werden.

Es drängte sich natürlich von selbst die interessante Frage auf, ob die Eingangs erwähnte Wirkung der Kohlensäure eine andere als eine nur rein mechanische sei, ob sie

*) Diese Annalen CXIII, 20.

einfach nur den Zutritt der Luft zu dem geglühten Oxyde verhindere, oder ob die Gegenwart einer fremden Atmosphäre es hauptsächlich veranlasse, dafs der Ueberschufs an Sauerstoff so leicht entlassen wird. Die in dieser Richtung von mir angestellten Versuche haben gelehrt, dafs die Kohlensäure für die Bildung des Oxyduls nicht nothwendig ist, sondern dafs dieser Erfolg lediglich von der Temperatur abhängt, da alle höhere Oxydationsstufen des Metalles durch heftiges Glühen zersetzt werden. Ich bewies diefs folgendermafsen : Ein kleiner Platintiegel wurde fast vollständig mit fest hineingepreſsten Kobaltoxyd angefüllt und, nachdem er über der Gebläselampe zehn Minuten lang heftig geglüht war, schnell und plötzlich durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt. Nach dem völligen Erkalten zeigte es sich bei dem Ausbringen der Substanz aus dem Tiegel, dafs, obwohl die obere Schicht schwarz war, doch der innere Theil die characteristische braune Farbe besafs. Auch auf diesem Wege habe ich ein Oxydul erhalten, dessen Analyse nicht über 0,1 oder 0,2 pC. von der differirte, welche das mit Hülfe von Kohlensäure dargestellte Oxydul ergab.

Zu den folgenden Versuchen über das Atomgewicht des Kobalts dienten drei verschiedene Proben des schwarzen Oxyds. Obwohl sie mir als nahezu rein verkauft waren, so enthielten sie doch eine beträchtliche Menge von Unreinigkeiten, deren Natur und Quantität in jeder der Proben variirte. Zur Reinigung schlug ich den folgenden Weg ein : Die Lösung des Oxydes in Chlorwasserstoffsäure wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand während einiger Stunden stark erhitzt. Die Chlorverbindung wurde dann in Wasser aufgelöst, zu dem einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt waren, und durch Filtriren von der unlöslichen Kieselsäure getrennt. Zur sicheren Entfernung aller Kieselsäure wurde dieser Procefs noch einmal wiederholt. Eine bedeutende Menge schwefliger

Säure wurde alsdann in die Lösung eingeleitet und die Flüssigkeit für einige Tage an einem warmen Orte sich selbst überlassen. Die schweflige Säure wurde durch Kochen entfernt und nach Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure wurde die Flüssigkeit vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt und wieder für einige Tage an einen warmen Platz gestellt. Lieferte die erste Kobaltprobe mehr als einen sehr geringen Niederschlag, so wurde das Eisen mit Ammoniak niedergeschlagen; die zurückbleibenden Metalle wurden in Schwefelmetalle verwandelt und eine Zeit lang mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, um das Mangan zu entfernen. Zunächst wurde dann daraus Claudet's Salz dargestellt, und, nachdem dasselbe mit starker, von Zeit zu Zeit erneuerter Salzsäure gekocht war, zur weiteren Reinigung in schwach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser aufgelöst, umkrystallisirt und hierauf zuerst in Luft, nachher in Wasserstoff geglüht; das Metall wurde in Salpetersäure aufgelöst, zur Trockne abgedampft und der Rückstand stark geglüht. — Zur Darstellung der Kohlensäure diente weifser Marmor; um sie zu reinigen und zu trocknen, wurde sie zuerst durch zwei mit Bimsstein und einer Lösung von kohlensaurem Kali gefüllte Waschflaschen geleitet, dann durch eine andere Waschflasche, welche Schwefelsäure enthielt, und endlich durch eine Uförmige Röhre, in welcher sich mit Schwefelsäure benetzte Bimssteinstücke befanden.

Der Wasserstoff, zu dessen Entwickelung ich dünnes, arsenfreies Zinkblech benutzte, gelangte zuerst in eine mit verdünnter Kalilauge, dann in eine zweite mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefüllte Waschflasche; bei seinem Durchgange durch eine dritte Flasche, welche Schwefelsäure enthielt, und endlich durch eine Uförmige Röhre, angefüllt mit in Schwefelsäure getränktem Bimsstein, wurde

das Gas getrocknet. Um den Gasstrom zu zertheilen, befanden sich in allen Flaschen kleine Bimssteinstücke.

Beide Gase wurden durch ein und dieselbe Röhre in den Tiegel geleitet, welche vermittelst eines T förmigen Verbindungsstückes mit beiden Apparaten communicirte. Aufserdem war noch den Gasen ein Ausweg gelassen durch eine Röhre, welche durch den Kork der letzten Waschflasche ging und so abwärts gebogen war, dafs ein Theil derselben in Schwefelsäure tauchte. Auf diese Weise war es möglich, dafs das Gas durch die Schwefelsäure entweichen konnte, wenn eine der Caoutchoucverbindungen zwischen der letzten Waschflasche und einer der Röhren des T-Stückes durch einen Quetschhahn geschlossen wurde. Bei dieser Einrichtung konnte ferner jedes der beiden Gase getrennt in den Tiegel geleitet werden, ohne dafs die atmosphärische Luft einen Augenblick Zutritt gehabt hätte. Der Grund für die Anwendung dieser Methode waren die mit dem Abkühlen des mit Wasserstoff gefüllten Platintiegels verknüpften Schwierigkeiten und der hierdurch oft empfundene Zeitverlust. Das Platin entzündete nämlich das Wasserstoffgas, und die dadurch gebildete Feuchtigkeit war in manchen Fällen hinreichend, um einen Einflufs auf das Gewicht des Kobalts auszuüben. Um diefs zu vermeiden, liefs man das durch Wasserstoff reducirte Metall in einer Atmosphäre von Kohlensäure erkalten.

Das Kobaltoxyd wurde in einem kleinen aus Platinblech hergestellten Tiegel gewogen; das Blech war zuerst mit heifser Salpetersäure behandelt, um eine jede Spur eines fremden, anhängenden Metalles zu entfernen, und vor dem Gebrauche wurde sich durch den Versuch überzeugt, dafs das Gewicht des Tiegels durch Erhitzen in Luft oder Wasserstoff keine Veränderung erfuhr. Um diesen Tiegel zu glühen, ohne ihn in directe Berührung mit der Gasflamme

zu bringen, wurde er in einen zweiten Platintiegel gestellt, auf dessen Boden sich ein Stückchen Pfeifenthon befand; durch letzteres wurde das unmittelbare Aneinanderliegen der zwei Platinflächen vermieden, welche nach heftigem Glühen mit beträchtlicher Hartnäckigkeit an einander hängen. Ein Deckel von Platinblech wurde sorgfältig auf den Tiegel angepafst, und in der Mitte desselben nahm ein Loch die Röhre auf, welche das Gas zuführte. Um indessen den Gasstrom nicht direct auf das Oxyd spielen zu lassen, war der Oeffnung gegenüber ein kleines Stück Platinblech angebracht, an welchem sich der Gasstrom brach und sich gleichmäfsiger über das Innere des Tiegels vertheilte. Hierdurch wurde einem mechanischen Fortreifsen des Oxydes begegnet.

Im Allgemeinen wurde der folgende Gang bei Anstellung der Versuche befolgt. Zuerst wurde das Gewicht des Platintiegels sorgfältig bestimmt, derselbe, nachdem er die nothwendige Quantität des schwarzen Oxydes aufgenommen, in den zweiten Tiegel gestellt und die atmosphärische Luft vollständig durch Kohlensäure ausgetrieben. Nun wurde der Tiegel 15 Minuten lang der stärksten Hitze einer Gebläselampe ausgesetzt und nach Verlauf dieser Zeit erkalten gelassen, indem fortwährend eine reichliche Zufuhr von Kohlensäure unterhalten wurde. Später wurde der Tiegel nach dem Wagekasten gebracht, dessen Boden mit einer Schicht Chlorcalcium bedeckt war und sorgfältig gewogen. Durch zwei- oder dreimaliges Wiederholen dieser Operation wurde ein constantes Gewicht des Oxyduls erhalten. Die Reduction des letzteren durch Wasserstoff erfolgte Anfangs bei einer verhältnifsmäfsig niedrigen Temperatur, welche durch einen einfachen Bunsen'schen Brenner 45 Minuten lang unterhalten wurde, und dann erst wurde der Tiegel ungefähr während einer Viertelstunde über der Gebläselampe erhitzt;

das auf diesem Wege erhaltene Metall war dicht und kaum hygroscopisch.

Die *erste* Probe Kobalt lieferte nach der obigen Behandlungsweise folgende Resultate :

Versuch	Gewicht des angewandten Oxyduls	Gewicht des gefundenen Metalls	Metallgehalt in 100 Theilen Oxydul
1.	2,1211	1,6670	78,591
2.	2,0241	1,5907	78,588
3.	2,1226	1,6673	78,550
4.	1,9947	1,5678	78,598
5.	3,0628	2,4078	78,614
		Mittel	78,588.

Nach diesen Bestimmungen wurde die übrig gebliebene Menge des Oxydes wieder in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und einem zweiten Reinigungsprocesse unterworfen, welcher ähnlich dem war, den sie schon einmal erfahren hatte. Die mit dem so behandelten Oxyde erhaltenen Resultate sind folgende :

Kobalt.

Erste Probe, zweimal gereinigt.

Versuch	Gewicht des angewandten Oxyduls	Gewicht des gefundenen Metalls	Metallgehalt in 100 Theilen Oxydul
1.	2,1167	1,6638	78,603
2.	1,7717	1,3924	78,591
3.	1,7852	1,4030	78,591
		Mittel	78,595.

Von Neuem wurde der Rest des Oxydes gereinigt und in ihm der Metallgehalt bestimmt :

Kobalt.

Erste Probe, dreimal gereinigt.

Versuch	Gewicht des angewandten Oxyduls	Gewicht des gefundenen Metalls	Metallgehalt in 100 Theilen Oxydul
1.	1,6878	1,3264	78,588
2.	2,2076	1,7350	78,592
		Mittel	78,590.

Die *zweite* Probe Kobalt, eben so behandelt wie die erste, lieferte die folgenden Zahlen :

Kobalt.

Zweite Probe.

Versuch	Gewicht des angewandten Oxyduls	Gewicht des gefundenen Metalls	Metallgehalt in 100 Theilen Oxydul
1.	2,6851	2,1104	78,597
2.	2,1461	1,6868	78,598
		Mittel	78,597.

Die *dritte* Probe gab folgende Werthe :

Kobalt.

Dritte Probe.

Versuch	Gewicht des angewandten Oxyduls	Gewicht des gefundenen Metalls	Metallgehalt in 100 Theilen Oxydul
1.	3,4038	2,6752	78,595
2.	2,2778	1,7901	78,589
3.	2,1837	1,7163	78,596
		Mittel	78,593.

Die nachstehenden Zahlen sind die Mittel aus jeder der vorhergehenden Versuchsreihen :

78,588
78,595
78,590
78,597
78,593

Mittel 78,5926.

Nehmen wir nun an, dafs diefs letzte Mittel den wahren Metallgehalt in dem Oxydul repräsentire, und berechnen wir aus ihm das Atomgewicht des Kobalts, so finden wir für dasselbe die Zahl 29,370.

II. *Nickel.*

Zur Bestimmung des Atomgewichtes dieses Metalles wurden drei verschiedene Proben Nickel angewandt. Zur Reindarstellung des Metalles wurde der folgende Weg ein-

geschlagen : Der erste Theil ist ähnlich dem, welcher schon bei der Reinigung des Kobalts beschrieben ist, nämlich Auflösen in Chlorwasserstoffsäure, Trennung durch Filtriren von der Kieselsäure und durch Schwefelwasserstoff von der arsenigen Säure und den anderen Metallen, welche aus saurer Lösung durch dieses Gas niedergeschlagen werden. Nach Entfernung dieser etwa vorhandenen Unreinigkeiten wurde zu der sehr bedeutend verdünnten und mit Chlorgas gesättigten Lösung kohlensaurer Baryt hinzugefügt und der Ueberschufs dieses Salzes wieder durch verdünnte Schwefelsäure fortgenommen. Das Nickel wurde hierauf an reine Oxalsäure gebunden, welche durch Zersetzung von Oxaläther mit Wasser dargestellt war. Nachdem das so erhaltene oxalsaure Salz sich langsam aus einer ammoniakalischen Lösung abgesetzt hatte, wurde es gewaschen, getrocknet und nach starkem Glühen in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und das salpetersaure Salz durch Erhitzen zersetzt. Da das auf diesem Wege gewonnene Product gewöhnlich als reines Nickeloxydul betrachtet wird, und da ich fand, dafs das Gewicht des in einem Platintiegel über einer Bunsen'schen Lampe auf dieselbe Weise geglühten Oxydes, wie sie beim Kobalt beschrieben ist, constant blieb, so nahm ich an, dafs die Substanz reines Oxydul sei. Drei auf einander folgende Versuche ergaben z. B. folgenden Metallgehalt im Oxydul : 78,461, 78,472 und 78,465. Das hierzu verwandte Oxydul war so dargestellt, dafs das salpetersaure Salz während mehrerer Stunden in Rothglühhitze erhalten war, während es gut umgerührt wurde; und obwohl diese drei Proben für verschiedene Zeitdauer geglüht waren, so bewirkte diefs doch keine bemerkenswerthe Differenz in ihrer Zusammensetzung, wie es die Zahlen zeigen. Dagegen stellte es sich heraus, dafs bei Anwendung verschiedener Temperaturen beträchtliche Schwankungen in dem Metallgehalte des Oxyduls

eintraten. Durch vier auf einander folgende Bestimmungen eines z. B. bei dunkeler Rothglühhitze dargestellten Oxyduls wurde nur folgender Metallgehalt gefunden : 78,418, 78,421, 78,442 und 78,418; und so lange auch ein Glühen bei derselben Temperatur fortgesetzt wurde, konnte doch keine Aenderung in der Zusammensetzung wahrgenommen werden; in der That war die zweite dieser vier Proben zwölf Stunden länger als die erste erhitzt worden. Wenn ferner die salzsaure Lösung des auf diesem Wege gewonnenen Oxyduls in eine Lösung von Jodkalium überdestillirt wird, so wird stets Jod frei. Mein nächster Versuch, ob ich ein reines Oxydul durch Anwendung einer höheren Temperatur erhalten könne, lieferte ein überaus günstiges Resultat. Wenn Nickeloxydul sehr stark über einer Gebläselampe geglüht wird, so werden alle höheren Oxyde zersetzt und reines Oxydul bleibt zurück. Beim Auflösen eines so dargestellten Oxydes in Chlorwasserstoffsäure wird kein Chlor entbunden. Diese vollständige Zersetzung der höheren Oxyde ist indessen nicht ganz leicht zu bewerkstelligen; das Glühen mufs sehr lange andauern, das Oxyd gelegentlich umgerührt und der Gebläselampe die gröfstmöglichste Intensität von Hitze gegeben werden. In einigen Fällen verfolgte ich mit Hülfe der Analyse den allmäligen Verlust an Sauerstoff durch das fortgesetzte Erhitzen, wobei der Metallgehalt in dem Oxydul sich immer mehr steigerte, bis er, wie es die nachfolgenden Zahlen zeigen werden, 78,59 erreichte; von diesem Punkte an kann aber das Glühen beliebig lange fortdauern, ohne dafs eine weitere Aenderung eintritt. Diefs fortgesetzte Erhitzen führt einen bemerkenswerthen Wechsel in dem Oxydule herbei : sein Volumen vermindert sich beträchtlich und es nimmt, — wie ich glaube, immer wenn es rein ist — eine schön grüne Farbe an.

Das Nickeloxydul wurde anfangs durch Glühen des gewöhnlichen Oxydes unter Kohlensäure auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Kobaltoxydul; es stellte sich indessen heraus, dafs die Gegenwart von Kohlensäure keineswegs nothwendig war, indem im Gegensatze zum Kobaltoxydul das Nickeloxydul keine Neigung zeigt, beim Abkühlen den bei hoher Temperatur entlassenen Sauerstoff wieder aufzunehmen. Diesen Unterschied in den Eigenschaften der zwei Körper zeigt recht deutlich der folgende Versuch, zu welchem reines Nickeloxydul diente:

Das Oxydul wog nach dem Glühen über der Gebläselampe . . . . . 1,8296 Grm.
nachdem es $1^1/_2$ Stunde lang einer niedrigen Rothglühhitze ausgesetzt war . . . . 1,8296 „
nachdem diefs für eine halbe Stunde länger wiederholt war . . . . . 1,8296 „

Auch bewirkt diefs andauernde Glühen bei einer niedrigen Temperatur nicht die leiseste Aenderung in der grünen Farbe des Oxyduls.

Bei der Ausführung der folgenden Analysen wurde es jedoch für zweckmäfsig befunden, einen Strom Kohlensäure oder atmosphärischer Luft in den mit Oxyd gefüllten Tiegel während des Glühens zu leiten, um jeden reducirenden Einflufs der Flammengase auf das Oxyd auszuschliefsen: aus vielen übereinstimmenden Analysen ging hervor, dafs es gleichgültig war, welche der beiden Gasarten angewandt wurde.

Dieselbe Vorsicht und derselbe Weg wurde bei den folgenden Bestimmungen beobachtet, wie bei den Versuchen mit Kobalt. Das Nickeloxyd wurde vorher geglüht, so dafs es nahezu wenn nicht ganz in Oxydul umgewandelt war, ehe die für den Versuch nöthige Menge abgewogen wurde.

Nickel.

Erste Probe.

Versuch	Gewicht des angewandten Oxyduls	Gewicht des gefundenen Metalls	Metallgehalt in 100 Theilen Oxydul
1.	2,0820	1,6364	78,597
2. *)	—	—	—
3.	2,0956	1,6468	78,584
4.	2,0148	1,5838	78,608
		Mittel	78,596.

Die *zweite* Probe Nickel war dreimal auf die schon beschriebene Art gereinigt. Unglücklicher Weise habe ich keine Bestimmungen nach der ersten und zweiten Reinigung gemacht; nach der dritten erhielt ich die folgenden Resultate:

Nickel.

Zweite Probe, dreimal gereinigt.

Versuch	Gewicht des angewandten Oxyduls	Gewicht des gefundenen Metalls	Metallgehalt in 100 Theilen Oxydul
1.	2,2069	1,7342	78,581
2.	2,2843	1,7952	78,589
3.	2,1329	1,6761	78,583
		Mittel	78,584.

Ein Vergleichung dieser beiden Tabellen zeigt, welchen geringen Einfluſs ein mehrere Male wiederholtes Reinigen auf die Zahlen ausübte, deren Mittel in den zwei Reihen nur um 0,012 differirt.

---

*) Ich habe den zweiten Versuch in der Tabelle ausgelassen, weil er nicht bei einer so hohen Temperatur wie die übrigen ausgeführt ist, so daſs eine Spur eines höheren Oxydes der Zersetzung entgangen zu sein scheint. Damals war ich noch nicht mit dem Umstande bekannt, daſs eine so hohe Temperatur erforderlich war. Die Resultate sind folgende:

Versuch	Gewicht des angewandten Oxyduls	Gewicht des gefundenen Metalls	Metallgehalt in 100 Theilen Oxydul
2.	2,6921	2,1151	78,567.

Die *dritte* Probe Nickel lieferte nach einmaligem Reinigen folgende Werthe :

Nickel.

Dritte Probe, einmal gereinigt.

Versuch	Gewicht des angewandten Oxyduls	Gewicht des gefundenen Metalls	Metallgehalt in 100 Theilen Oxydul
1.	2,2783	1,7911	78,616
2.	2,1434	1,6845	78,590
3.	2,4215	1,9030	78,588
		Mittel	78,598.

Das Mittel dieser Reihe ist fast dasselbe wie das der ersten. Ich entschlofs mich daher, den Rest des Oxyduls noch einmal zu reinigen, um zu sehen, ob wiederum eine Abnahme in den Werthen eintreten würde. Ich erhielt folgende Resultate :

Nickel.

Dritte Probe, zweimal gereinigt.

Versuch	Gewicht des angewandten Oxyduls	Gewicht des gefundenen Metalls	Metallgehalt in 100 Theilen Oxydul
1.	2,1859	1,7179	78,590
2.	2,0088	1,5788	78,594
3.	2,0839	1,6379	78,597
4.	2,6560	2,0873	78,588
		Mittel	78,592.

Es läfst sich wohl kaum behaupten, dafs diese zweite Reinigung den mittleren Werth der Versuche geändert hätte. Wir haben nun die folgenden Zahlen als die Mittel der verschiedenen Versuchsreihen :

Erste Probe	78,596
Zweite Probe, dreimal gereinigt . .	78,584
Dritte Probe, einmal gereinigt . .	78,598
Dritte Probe, zweimal gereinigt . .	78,592.

Gestehen wir einem jeden dieser Mittelwerthe eine gleiche Berechtigung zu, so finden wir für das allgemeine Mittel 78,592; und wenn wir annehmen, dafs diese Zahl den wahren

Metallgehalt im Oxydule darstelle, so finden wir für das Atomgewicht des Nickels die Zahl 29,369.

Nach den vorher mitgetheilten Versuchen erscheint es denn, dafs die Atomgewichte von Nickel und Kobalt gleich sind und etwas niedriger, als die bisher gebräuchlichen.

Da die Gewichte eine nur sehr unbedeutende Aenderung erfahren würden, so wurde es nicht der Mühe werth gehalten, dieselben auf den luftleeren Raum zu reduciren.

Schliefslich spreche ich noch Herrn Gill meinen wärmsten Dank aus für die schätzbare Hülfe, welche er mir bei der Ausführung dieser Untersuchung geleistet hat.

Ueber Fahlerz;

von Dr. *Hermann Peltzer* *).

Methode der Analyse. — Bei den weiter unten mitgetheilten Fahlerz-Analysen befolgte ich im Wesentlichen die von H. Rose (Poggend. Annal. XV, 576 ff.) neben der Zerlegung durch Chlorgas angegebene Methode, welche mir, wegen der keine Schwierigkeit darbietenden Aufschliefsbarkeit des Erzes durch wenig Salpetersalzsäure, als die einfachste erschien.

Die Substanz wird in einem Retörtchen oder in einem Kolben mit Gasleitungsrohr und Vorlage in gelinder Wärme mit wenig Salpetersalzsäure digerirt. Die Vorlage enthält

*) Die folgenden Untersuchungen: „Ueber Fahlerz“ und „Ueber ein neues Doppelsalz der unterschwefligen Säure“, sind von mir im vorigen Winter im Privatlaboratorium des Herrn Dr. H. Vohl in Bonn, welchem ich für seine lehrreiche Unterstützung meinen Dank ausspreche, ausgeführt worden.

etwas Wasser und dient dazu, etwa übergehende Antheile der Chlorverbindungen des Arsens und Antimons aufzufangen. Die concentrirte Auflösung wird, nach der Vereinigung mit der Flüssigkeit in der Vorlage, im Kolben mit Ammoniak übersättigt und dann mit einer hinreichenden Menge Schwefelkalium, welches Schwefel gelöst enthält, versetzt und der Kolben verkorkt. Es entsteht zuerst in der Kälte eine voluminöse schwarzbraune Fällung, bei Digestion in gelinder Wärme nimmt aber der Niederschlag ab und wird ganz schwarz, weil das zuerst mitgefällte Schwefelantimon sich wieder löst; er besteht aus den in Schwefelkalium unlöslichen Schwefelmetallen : CuS; AgS; FeS; ZnS u. s. w. und Gangart, in Lösung gehen Schwefelarsen und Schwefelantimon. Der Rückstand wird getrocknet und nebst der Asche des verbrannten Filters mit rauchender Salpetersäure (nöthigenfalls mehrmals) eingedampft und gelöst. Rückstand : Gangart (Kieselsäure, Thon). Darauf werden nach den gewöhnlichen Vorschriften gefällt : durch Salzsäure das Silber; durch Schwefelwasserstoff das Kupfer; durch essigsaures Natron oder besser durch kohlensauren Baryt das wieder oxydirte Eisen; durch kohlensaures Natron das Zink, welches in Analyse I. niekelhaltig war.

Aus der Lösung in Schwefelkalium lassen sich Antimon und Arsen auf zweierlei Weise fällen und gut bestimmen.

1) Man fällt mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure die Schwefelverbindungen aus und oxydirt sie mit chlorsaurem Kali und Salzsäure an einem warmen Orte; das Filter wird für sich besonders oxydirt. Nach dem Versetzen mit Weinsteinsäure filtrirt man die verdünnte Flüssigkeit nöthigenfalls vom ausgeschiedenen Schwefel ab und übersättigt sie mit Ammoniak, worauf wie gewöhnlich die Arsensäure als arsensaure Ammon-Magnesia bestimmt wird.

Aus dem Filtrat wird nach dem Ansäuren mit Salzsäure das Antimon durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, das Schwefelantimon auf einem gewogenen Filter aufgesammelt, bei 100° C. getrocknet und gewogen. In einem Theile desselben bestimmt man den wirklichen Gehalt an SbS_3 und zwar durch Erhitzen in einem trockenen Kohlensäurestrome. Man erhitzt so lange noch Schwefel sublimirt und bis die Masse schwarz und körnig geworden ist; es mufs diefs aber vorsichtig und langsam geschehen, da sonst etwas Schwefelantimon sublimirt. Nach dem Abwiegen wird die Portion zur Controle noch einmal im Porcellanschiffchen in der Kohlensäureatmosphäre erhitzt und gewogen; daraus läfst sich die ganze Menge SbS_3 berechnen.

2) Auch lassen sich die Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons aus der Lösung in Schwefelkalium durch einen Ueberschufs von wässeriger schwefliger Säure fällen *). Nach längerer Digestion bei der Temperatur von 100° C. wird das Schwefelarsen vollständig als arsenige Säure wieder gelöst, während das Schwefelantimon sich nicht verändert; man kocht dann so lange bis keine schweflige Säure mehr entweicht. (Bei dem Filtriren geht gerne etwas Schwefelantimon durch das Filter). Das Schwefelantimon wird mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, mit rauchender Salpetersäure vollständig oxydirt und darauf stark geglüht; es bleibt nur antimonsaures Antimonoxyd als ein feines weifses Pulver zurück. Die arsenige Säure im Filtrat läfst sich direct durch Schwefelwasserstoff fällen; das Schwefelarsen wird nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure wie oben bestimmt. (Sind kleine Mengen von Antimon durch das Filter gegangen, so lassen sich diese als Rückstand bestimmen.)

*) Bunsen; diese Annalen CVI, 1.

Die Oxydation des Schwefels im Erze läfst sich zwar auch durch Eindampfen der Substanz mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade vollständig und rasch bewerkstelligen; ich gebe aber der langsameren Oxydation durch chlorsaures Kali und Salzsäure den Vorzug, da bei ersterer leicht ein zu hohes Resultat sich ergiebt.

Die Ueberführung des Arsens und Antimons in Chlorverbindungen ist freilich wohl immer mit etwas Verlust verbunden, aber kaum zu umgehen. Die Methode von Rivot, Beudant und Daguin (Oxydation durch Chlor in alkalischer Lösung) ist verschiedentlich als nicht zureichend befunden worden; so neuerdings von Field bei der Analyse von Bournonit und anderen Arsen- und Antimonverbindungen *).

Bunsen vermeidet die Anwendung von Chlor, indem er das *äufserst* fein gepulverte Erz mit Schwefelkalium digeriren läfst, bis es weich, skelettartig und ganz schwarz geworden ist. Schwefelarsen und Schwefelantimon können auf diese Art vollständig ausgezogen werden. Leider ist diese Methode nicht bei allen Fahlerzen anwendbar und will auch nicht immer die vollständige Zerlegung durch Schwefelkalium gelingen.

Analysen. — Fahlerz 1. von Schwatz in Tyrol. — Dieses Fahlerz kommt in derben Massen im Kalkgebirge vor und ist durchweg rein, ohne gröfsere Beimengungen der sonst begleitenden Erze. Ich verdanke das Material zur Analyse der Gefälligkeit des Herrn W. Meurer in Cöln, Besitzers dortiger Gruben.

Das zur Analyse verwandte Stück war spröde, von schwarzem Strich und hatte ein spec. Gewicht = 4,903.

*) Chem. Centralblatt 1862, S. 665.

Im zugeschmolzenen Kölbchen erhitzt, gab es ein Sublimat von Schwefelantimon und Schwefelarsen, keine schweflige Säure und kein Sublimat von Schwefel. Es enthielt Spuren von Quecksilber und auch ein wenig Nickel, welches schon Sandmann in dem krystallinischen Fahlerz von Müsen und in dem derben von Mornshausen bemerkt hat *).

0,8660 Grm. Substanz mit HCl und KO, ClO_5 oxydirt gaben 1,5704 Grm. BaO, SO_3.

0,6836 Grm. Substanz gaben 0,005 Grm. AgCl.

1,0455 Grm. Substanz gaben 0,5400 Grm. CuO; 0,0639 Grm. Fe_2O_3; 0,0356 Grm. ZnO; 0,1720 Grm. $\left.\begin{matrix}2\,MgO\\NH_4O\end{matrix}\right\}AsO_5 + HO$.

2,5514 Grm. Substanz gaben 0,7728 Grm. $SbS_3 + S_x$, davon 0,344 Grm. 0,2602 Grm. SbS_3.

1,4478 Grm. Substanz gaben 0,7401 Grm. CuO; 0,0853 Grm. Fe_2O_3; 0,0467 Grm. ZnO; 1,9720 Grm. $SbS_3 + S_x$, davon 0,1772 Grm. 0,0453 Grm. SbS_3.

2,5514 Grm. Substanz gaben 0,3877 Grm. $\left.\begin{matrix}2\,MgO\\NH_4O\end{matrix}\right\}AsO_5 + HO$ (etwas Verlust).

Demnach enthält das untersuchte Fahlerz in 100 Theilen:

	a.		b.	
S	24,91	Schwefel:	(24,91)	Schwefel:
Cu	41,24	10,407	40,82	10,30
Ag	0,54	0,080	(0,54)	0,08
Fe	4,28	2,446	4,21	2,40
Zn	2,73	1,342	2,59	1,45
As	6,46	4,130	6,00	3,84
Sb	16,37	6,530	16,89	6,74
Hg	Spuren	24,905	—	24,82
Gangart	2,05		(2,05)	
Kalk	0,82		(0,82)	
	99,39.		98,82.	

*) Diese Annalen LXXXIX, 364.

Mittel aus den beiden Analysen :

		Schwefel :	
S	24,91		
Cu	41,03	10,35	14,15.
Ag	0,54	0,08	
Fe	4,24	2,42	
Zn	2,65	1,30	
As	6,46	4,13	10,77.
Sb	16,63	6,64	
Gangart	2,05	24,92	
Kalk	0,82		
	99,33.		

Die Schwefelmengen der positiven Schwefelmetalle verhalten sich zu denjenigen der negativen Schwefelmetalle wie 3,93 : 3; die Schwefelmenge des Kupfers und Silbers ist 2,8 mal so grofs, wie die, welche Zink und Eisen erfordern.

I. Giebt die Zusammensetzung des Erzes auf reine Substanz berechnet.

II. Nach der empirischen Formel : $\left\{\begin{matrix}\frac{14}{19}\,R_2S\\ \frac{5}{19}\,RS\end{matrix}\right\}^{13}\left\{\begin{matrix}\frac{8}{13}\,SbS_3\\ \frac{5}{13}\,AsS_3\end{matrix}\right\}^{3,33}$.

III. Nach der gewöhnlichen Formel : $\left\{\begin{matrix}\frac{14}{19}\,R_2S\\ \frac{5}{19}\,RS\end{matrix}\right\}^{4}\left\{\begin{matrix}\frac{8}{13}\,SbS_3\\ \frac{5}{13}\,AsS_3\end{matrix}\right\}$.

	I.	II.	III.
S	25,75	25,71	28,52
Cu	42,41	42,43	41,64
Ag	0,56		
Fe	4,38	4,42	4,33
Zn	2,74	2,64	2,59
As	6,68	7,56	6,43
Sb	17,48	17,24	16,49
	100,00	100,00	100,00.

Mit der Analyse stimmt natürlich besser die Formel II, für welche der rationelle Ausdruck ist :

$$\left\{\begin{matrix}R_2S\\ RS\end{matrix}\right\}^{3}\left\{\begin{matrix}SbS_3\\ AsS_3\end{matrix}\right\} + 9\left(\left\{\begin{matrix}R_2S\\ RS\end{matrix}\right\}^{4}\left\{\begin{matrix}SbS_3\\ AsS_3\end{matrix}\right\}\right).$$

2. Fahlerzvarietät, welche ebenfalls aus der Gegend von Schwatz stammte. Das Erz war derb, mit etwas ockerhaltiger Gangart; schwarz bis stahlblau; Strich schwarz; spec. Gewicht im Mittel = 4,875; Härte 3 bis 4; es verhielt sich im Uebrigen ebenso wie Fahlerz 1. Der durch Kochen erhaltene wässerige Auszug reagirte *schwach* auf Schwefelsäure und Kalk.

Zur Schwefelbestimmung wurden 1,584 Grm. Substanz mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade oxydirt; es wurden erhalten 2,9816 Grm. BaO, SO_3 = 26,45 pC. Schwefel; diese Bestimmung war etwas zu hoch ausgefallen, eine zweite gab nur 26,17 pC. S.

2,0547 Grm. Substanz gaben 0,9640 Grm. CuO; 0,0068 Grm. AgCl; 0,0813 Grm. Fe_2O_3; 0,1134 Grm. ZnO; 0,0157 Grm. Mn_3O_4.

1,5840 Grm. Substanz gaben 0,4109 Grm. Sb_2O_3.

2,0547 Grm. Substanz gaben 0,3269 Grm. $\left.\begin{matrix}2\,MgO\\NH_4O\end{matrix}\right\}AsO_5 + HO$.

Das Mangan rührte wahrscheinlich von den Beimengungen her, vielleicht auch ein geringer Theil des Eisens; ersteres wurde vom Zink durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung getrennt und durch NaO, CO_2 gefällt. Eine andere, verunglückte Analyse gab: Cu 37,89 pC., Fe 2,72 pC., Zn 4,3 pC.

Das Erz enthält also in 100 Theilen:

S	26,17	Schwefel:	
Cu	37,48	9,46	
Ag	0,25	0,04	
Hg	Spuren	—	13,26
Fe	2,77	1,58	
Zn	4,43	2,18	
Mn	0,55	—	
As	6,28	4,02	
Sb	20,49	8,18	12,20.
Gangart	1,79	—	
	100,21.		

Die Schwefelmengen der positiven Schwefelmetalle verhalten sich zu denen im Schwefelantimon und Schwefelarsen = 3,25 : 3; die von Kupfer und Silber zu denen von Zink und Eisen = 2,5 : 1; die von Arsen zu der von Antimon = 1 : 2.

I. Giebt die Zusammensetzung des Erzes auf 100 Theile reiner Substanz berechnet.

II. Nach der empirischen Formel: $\left|\begin{smallmatrix}\frac{1}{3}\,R_2S\\ \frac{2}{3}\,RS\end{smallmatrix}\right|^{13}\left|\begin{smallmatrix}\frac{3}{4}\,SbS_3\\ \frac{1}{4}\,AsS_3\end{smallmatrix}\right|^4$.

III. Nach der Formel: $\left|\begin{smallmatrix}\frac{1}{3}\,R_2S\\ \frac{2}{3}\,RS\end{smallmatrix}\right|^3\left|\begin{smallmatrix}\frac{3}{4}\,SbS_3\\ \frac{1}{4}\,AsS_3\end{smallmatrix}\right|$.

	I.	II.	III.
S	26,74	26,57	26,43
Cu	38,29	38,39	37,39
Hg	0,25		
Fe	2,83	2,88	2,75
Zn	4,53	4,56	4,48
As	6,42	6,54	6,88
Sb	20,94	21,06	22,07
	100,00	100,00	100,00.

Mit der Analyse stimmt natürlich besser die Formel II., für welche der rationelle Ausdruck ist:

$$3\left(\left|\begin{smallmatrix}R_2S\\ RS\end{smallmatrix}\right|^3\left|\begin{smallmatrix}SbS_3\\ AsS_3\end{smallmatrix}\right| + \left|\begin{smallmatrix}R_2S\\ RS\end{smallmatrix}\right|^4\left|\begin{smallmatrix}SbS_3\\ AsS_3\end{smallmatrix}\right|\right).$$

3. *Aftonit* von Gardsee in Wermland. — Die einzige bekannte Analyse dieses selteneren Minerals findet sich in Berzelius' Jahresber. XXVII, S. 236. Sie ist von Svanberg, welcher das Mineral auch zuerst aufgefunden hat.

Der Aftonit wurde bis jetzt nur derb gefunden; er ist heller von Farbe wie gewöhnliches Fahlerz und gleicht im Aeufseren den gewöhnlichen Blei- und Silbererzen. Strich und Pulver röthlich; spröde und mürbe; mit viel Quarz gemengt und theilweise mit Kupferkies durchzogen. (Zur Analyse wurde ein reines Stück ausgesucht.) Spec. Gewicht 4,815, nach Svanberg 4,87; ist etwas härter wie gewöhn-

liches Fahlerz; giebt auf Kohle ein wenig Arsengeruch und im zugeschmolzenen Kölbchen erhitzt einen ganz geringen Anflug von Schwefelarsen, schmilzt bei stärkerem Erhitzen und es *sublimirt dann Schwefel.*

1,9514 Grm. Substanz gaben 0,0779 Grm. AgCl; 0,7511 Grm. CuO; 0,0171 Grm. Fe_2O_3; 0,1321 Grm. ZnO; 0,0153 Grm. (Co_2O_3, $2\,NO_3 + 3\,KO$, $NO_3 + 2\,HO$).

1,4909 Grm. Substanz gaben 0,011 Grm. NiO.

0,5822 Grm. Substanz gaben 2,931 Grm. BaO, SO_3; 1,9956 Grm. $SbS_3 + S_x$, davon gaben 0,3576 0,1163 Grm. SbS_3.

Die Trennung von Zink, Kobalt, Nickel wurde in der Weise ausgeführt, dafs das Zinkoxyd, nach der Ueberführung der Oxyde in essigsaure Salze, in der auch freie Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff gefällt wurde; etwas mitgefälltes Schwefelkobalt wurde aus der Auflösung des Zinkniederschlages durch salpetrigsaures Kali wieder gefällt; ebenso der andere Theil des Kobalts vom Nickel durch salpetrigsaures Kali getrennt und im Filtrat das Nickel durch Kali niedergeschlagen.

Es sind also in 100 Theilen enthalten :

S		26,98	Schwefel :	
Cu		30,75	15,52	(als CuS berechnet)
Ag		3,00	0,45	
Pb		Spuren	—	
Fe		0,62	0,35	19,35
Zn		5,43	2,70	
Co		0,11	0,06	
Ni		0,44	0,27	
Sb		23,25	8,45	8,45.
As		Spuren	27,80	
Gangart				
Magnesia		9,42		
Verlust				
		100,00.		

Auf reine Substanz = 100 berechnet :

	I. Eigene Analyse.	II. Analyse von Svanberg.
S	29,78	30,32
Cu	33,94	33,22
Ag	3,31	3,12
Pb	Spuren	0,05
Fe	0,69	1,33
Zn	6,00	6,46
Co	0,12	0,50
Ni	0,49	—
Sb	25,66	25,00
As	Spuren	Spuren
	100,00	100,00.

Wie man sieht, stimmen die Resultate beider Analysen ziemlich überein und es dürfte hierdurch vollkommen bestätigt sein, dafs der Aftonit eine ganz besondere Art der Fahlerze repräsentirt, die an Stelle des Halbschwefelkupfers (Cu_2S) Einfach-Schwefelkupfer enthält (CuS).

Nach der ersten Analyse verhalten sich die Schwefelmengen der positiven Schwefelmetalle zu der des Schwefelantimons, letztere = 3 gesetzt, wie 6,86 : 3; nach der zweiten wie 6,99 : 3 = 7 : 3. Berzelius stellte daher die Formel auf (a. a. O.) : $(RS)^7SbS_3 = RS, SbS_3 + 6RS$. — Nach Rammelsberg (Mineralchemie S. 101) wäre das Verhältnifs vielleicht 6 : 3. Seine Zweifel „an dem Vorhandensein des supponirten Schwefelkupfers, in Folge dessen beim Erhitzen 8 pC. Schwefel entweichen müfsten, was nicht angeführt sei", sind wohl hiermit erledigt.

Formel. — H. Rose (a. a. O.) hat aus der Berechnung seiner Analysen den Schlufs gezogen, dafs die Formel :

$$4\begin{pmatrix}FeS\\ZnS\end{pmatrix}\begin{pmatrix}SbS_3\\AsS_3\end{pmatrix} + 2\left[4\begin{pmatrix}Cu_2S\\AgS\end{pmatrix}\begin{pmatrix}SbS_3\\AsS_3\end{pmatrix}\right]$$

zukomme, da sich das Verhältnifs der Schwefelmengen der

positiven Schwefelmetalle zu den Schwefelmengen der negativen Schwefelmetalle nahezu wie 4 : 3 gestalte (die Berechnung nach den damals gültigen Aequivalentzahlen ergab im Mittel 3,9 : 3; die niedrigste Zahl ist 3,85, die höchste 4,04) und sich die Schwefelmengen des Schwefeleisens und Schwefelzinks zu denen des Schwefelkupfers (und -Silbers) im Allgemeinen wie 1 : 2 verhielten. Rose macht darauf aufmerksam, dafs sich bei einer genaueren Ansicht der Analysen Folgendes ergebe: Der Schwefelgehalt in den verschiedenen Fahlerzen vermehrt sich mit der zunehmenden Menge des Arsens, weil sich Schwefelantimon und Schwefelarsen als isomorphe Substanzen umtauschen; der Eisengehalt vermehrt sich, wenn sich der Zinkgehalt vermindert und umgekehrt. Zink und Eisen sind demnach auf derselben Schwefelungsstufe in den Fahlerzen enthalten, und sie tauschen sich ebenso um, wie Antimon und Arsen. Vermehrt sich endlich der Silbergehalt in den Fahlerzen, so vermindert sich in demselben Mafse der Kupfergehalt. Das Verhältnifs wird noch mehr der Formel entsprechend nach Rose, wenn man annimmt, dafs eine kleine Menge des Kupfers in den Fahlerzen auf einer analogen Schwefelungsstufe stehe, wie Zink und Eisen; es verhalten sich dann die Schwefelmengen der verschieden zusammengesetzten basischen Schwefelmetalle noch näher wie 1 : 2 und die Schwefelmenge aller Schwefelmetalle fällt etwas höher aus und kommt um so näher dem gefundenen Resultate *).

*) Das Verhalten der Fahlerze beim Erhitzen widerspricht aber der Annahme, in ihnen sei eine höhere, Schwefel abgebende Schwefelungsstufe vorhanden. Dazu wäre es merkwürdig, wenn CuS immer in ganz geringer Menge zugegen sein sollte, und es wäre im Gegentheil ganz natürlich, dafs es ebenso in gröfserer Menge in der isomorphen Mischung auftreten müfste, und könnte sich dann doch nicht gut der Beobachtung entziehen.

Berzelius (Jahresber. X, S. 161) war dieser Ansicht nicht abgeneigt und fand nur Schwierigkeiten einerseits in dem Umstande, dafs das Verhältnifs zwischen den relativen Schwefelmengen in der Basis und Säure = 4 : 3 unter den bisher bekannten und gut bestimmten Verbindungen nichts Analoges habe, und andererseits trug er Bedenken, die Isomorphie von Cu_2S und AgS folgern zu dürfen. Er meinte, es resultire ein natürliches Verhältnifs, das vollkommen mit der Formel übereinstimme, wenn man, da sich der Schwefel der basischen Schwefelmetalle zu dem der electronegativen wie 12 : 9 verhält, eine solche Vertheilung annehme, dafs die Hälfte der Basen mit den Säuren in dem Verhältnifs gesättigt sei, dafs die Menge des Schwefels in beiden gleich sei, und die andere in einem solchen Verhältnifs, dafs der Schwefel der Basen zweimal so viel als der der Säuren betrüge. In seinem Lehrbuche (IV. Auflage) hat Berzelius aber die Rose'sche Formel adoptirt, wie dieses fast von allen Chemikern und Mineralogen geschehen ist. Man hat nur die Abänderung eintreten lassen, dafs man gröfstentheils darauf verzichtete, das Verhältnifs zwischen den Schwefelmengen für Eisen + Zink und Kupfer + Silber als ein constantes = 1 : 2 ausdrücken zu wollen, so dafs die Formel sich vereinfachte auf :

$$[(RS)^4 + (Cu_2S)^4]QS_3.$$

(Q = Sb, As; R = Fe, Zn, Hg, Ag etc.).

Da es zu weit führen würde, sämmtliche zuverlässigen Fahlerzanalysen, von der epochemachenden Arbeit Rose's an, hier mitzutheilen, so mufs ich mich damit begnügen, zur genaueren Vergleichung auf Rammelsbergs „Mineralchemie" und auf die weiter unten von mir angegebene Literatur zu verweisen, und ich lasse hier nur eine Darstellung des Verhältnisses folgen, in welchem die Schwefelmengen der beiden chemischen Gruppen stehen, aus welchen

die Fahlerze zusammengesetzt sind. *V* drückt dieses Verhältnifs aus, wenn die Schwefelmenge für Arsen und Antimon = 3 gesetzt wird; zur Uebersicht sind auch die Werthe für *v* neben angestellt; *v* drückt das Verhältnifs aus, in welchem die Schwefelmengen für Kupfer + Silber (+ Quecksilber) zu denen von Eisen + Zink stehen.

Nr.	Fundort	Analytiker	*V.*	*v.*
1	Harz. Kryst.	Rammelsberg	3,69 : 3	2,5 : 1
2	„	„	3,72	2,2
3	„	„	3,84	2,4
4	Clausthal	Schindling	3,54	2,0
5	Zilla bei Clausthal	Rose. Kryst.	3,57	2,34
6	Wolfart im Fürstenbergischen	„	3,57	2,47
7	Clausthal	Sander. Kryst.	3,65	4,0
8	Freiberg. Kryst.	Rose	3,75	2,15
9	Niederschlesien	Krieg. Derb.	4,15	2,0
10	Durango. Mexico	Bromeis. Derb.	4,22	1,9
11	Goslar	Kerl. Derb.	3,18	3,8
12	Schwatz in Tyrol	Weidenbusch. Derb.	4,62	5,3
13	Toscana	Kersten. Derb.	3,69	2,34
14	„	Becchi. Kryst.	3,96	2,5
15	Poratsch. Ungarn	C. Hauer. Derb.	3,87	2,4
16	„ „	„ „	3,12	2,8
17	Norwegen	Fearnley. Derb.	3,96	2,0
18	Freiberg	Plattner	4,01	1,8
19	Cornwall	Kudernatsch	3,54	6,0
20	„ Kryst.	Wackernagel	3,22	6,9
21	„ „	Rammelsberg	3,86	—
22	„ Derb.	Wittstein	3,39	2,47
23	Mornshausen	Sandmann. Derb.	3,63	2,4
24	Kapnik. Ungarn.	Rose. Kryst.	3,6	2,37
25	Dillenburg	„ „	3,66	2,32
26	Müsen. Kryst.	Sandmann	3,87	2,2
27	Nordamerika	Genth. Derb.	3 : 3,81	4,5
29	Clausthal	Kuhlemann. Kryst.	3,9	1,7
30	Andreasberg	„ „	3,78	2,0
31	Elsafs. Kryst.	Rose	3,89	2,3
32	Freiberg. Gersdorf.	Rose. Kryst.	3,81	2,43
33	Algier	Schwarzenberg	3,6	2,6
34	Kotterbach. Ungarn	Scheidthauer	4,1	3,1
35	Kotterbach. Kryst.	v. Rath	3,75	13,5

Literatur.

1. 2. 3. Pogg. Annal. LXXVII, 247.

4. 11. Jahresber. f. 1856.

5. 6. 8. 24. 25. 31. 32. Pogg. Annal. XV, 576 ff.

7. 9. 10. 17. 18. 19. 20. 21. Rammelsberg. „Mineralchemie“ (Artikel Fahlerz).

12. Jahresber. f. 1849, 725; Pogg. Annal. LXXVI, 86.

13. Berzel. Jahresber. XXIV, 298; Pogg. Annal. LIX, 131.

14. 15. 16. 33. 34 und andere : Jahresber. f. 1852, 845 ff.

22. Jahresber. f. 1855; Vierteljahrsschr. f. Pharm. LV, 72.

23. 26. Jahresber. f. 1854; diese Ann. LXXXIX, 364.

27. Jahresber. f. 1853.

29. 30. Jahresber. f. 1856.

34. Berzel. Jahresber. XXIII, 277.

35. Pogg. Annal. XCVI, 322; Jahresber. f. 1855.

Die Zahlen sind, wie man sieht, keineswegs so einfach und dem Verhältnifs 4 : 3 entsprechend, sowohl bei den *derben* als auch bei den *krystallisirten* Fahlerzen. Es scheint kaum zulässig zu sein, dieses Schwanken des Verhältnisses auf Rechnung der Versuchsfehler, deren Grenzen bei dieser Art von Analysen freilich nicht gar zu enge gezogen werden dürfen, ohne Weiteres zu setzen; wollte man dieses thun, so könnte man vielleicht drei Verhältnisse als normale aufstellen :

$$3\left(\begin{matrix}R_2\\R\end{matrix}\middle|S\right)\cdot\left(\begin{matrix}Sb\\As\end{matrix}\middle|S_3\right). \quad (I.)$$

$$4\left(\begin{matrix}R_2\\R\end{matrix}\middle|S\right)\cdot\left(\begin{matrix}Sb\\As\end{matrix}\middle|S_3\right). \quad (II.)$$

$$7\left(\begin{matrix}R_2\\R\end{matrix}\middle|S\right)\cdot 2\left(\begin{matrix}Sb\\As\end{matrix}\middle|S_3\right). \quad (III.)$$

oder letztere Verbindung wäre eine Vereinigung der beiden ersten im Verhältnifs 1 : 1 =

$$3\left(\begin{matrix}R_2\\R\end{matrix}\middle|S\right)\cdot\left(\begin{matrix}Sb\\As\end{matrix}\middle|S_3\right) + 4\left(\begin{matrix}R_2\\R\end{matrix}\middle|S\right)\cdot\left(\begin{matrix}Sb\\As\end{matrix}\middle|S_3\right). \quad (III.)$$

Dann würde aber die Berechnung vieler Analysen ebenfalls nicht mit den gefundenen Zahlen übereinstimmen, so dafs man geradezu genöthigt wird, die chemische Constitution der Fahlerze allgemein durch die Formel :

$$m\left[\left(\begin{matrix}R_2\\R\end{matrix}\middle|S\right)^3\cdot\left(\begin{matrix}Sb\\As\end{matrix}\middle|S_3\right)\right] + n\left[\left(\begin{matrix}R_2\\R\end{matrix}\middle|S\right)^4\cdot\left(\begin{matrix}Sb\\As\end{matrix}\middle|S_3\right)\right]$$

auszudrücken. Bei den derben Fahlerzen, welche nicht einem

einfachen Verhältnisse entsprechen, ist diefs ohne allen Anstand ausführbar; in Betreff der krystallisirten aber müfste man die Hypothese der Heteromerie auch auf die Gruppe der Fahlerze ausdehnen *).

Cöln, im März 1863.

Ueber ein neues Doppelsalz der unterschwefligen Säure;

von *Demselben.*

Gelegentlich der Fällung des Kupfers durch unterschwefligsaures Natron machte mich Herr Dr. Vohl auf ein neues Salz aufmerksam und veranlafste mich, dasselbe zu untersuchen.

Darstellung. — Wenn man das Doppelsalz, welches durch Zusammenbringen von unterschwefligsaurem Natron und Kupfervitriol erhalten wird, in Ammonflüssigkeit auflöst, so wird die Lösung blau und nach nicht langer Zeit bildet sich eine grofse Menge von schönen dunkelblauen Krystallen; es sind feine, demantglänzende Nadeln oder Säulchen, welche zum monoklinometrischen System zu gehören scheinen. In der Mutterlauge findet man schwefelsaures Natron.

*) In einer hier einschlagenden Abhandlung über Gruppenisomorphismus hat Sartorius von Waltershausen diese Idee weiter entwickelt bei der Untersuchung des Dufrenoysit (Skleroklas); er sagt auch: „dafs dieser Gruppenisomorphismus bei einer sorgsamen Discussion vorhandener Analysen sich auch in gröfserem Umfange bestätigen wird, ist mir mehr als wahrscheinlich". — Pogg. Ann. XCIV, 115.

Auch läfst sich das Salz leichtkrystallinisch darstellen auf die Weise, dafs man zwei gleiche Volumina Kupfervitriollösungen vorsichtig zusammengiefst, von denen das eine mit Ammoniak, das andere mit unterschwefligsaurem Natron übersättigt ist; rührt man aber in dieser Mischung stark mit einem Glasstabe, so fällt das Salz auf der Stelle heraus und zwar als ein Pulver, dessen Farbe der des violetten Farbstoffes aus Naphtalin vollkommen entspricht.

Frühere Untersuchungen. — Das Verhalten von unterschwefligsaurem Natron zu Kupferoxydsalzen ist von A. Lenz und von Rammelsberg untersucht worden. Ersterer giebt in seiner Abhandlung: „Analyse einiger Doppelsalze der unterschwefligen Säure" (diese Annalen XL, 94 ff.) die Analyse eines gelben Salzes von der Formel:

$$3\,(Cu_2O, S_2O_2) + 2\,(NaO, S_2O_2) + 5\,HO.$$

Dieses Salz zersetzt sich leicht unter Bildung von Schwefelkupfer; es ist in Wasser schwer löslich, in Weingeist unlöslich, in unterschwefligsaurem Natron leicht löslich. Aus dieser Lösung wird durch Weingeist ein anderes in Wasser lösliches Salz gefällt. Das erstere Salz wird durch Salzsäure in der Kälte in eine weifse Masse ohne Entwickelung von schwefliger Säure verwandelt; in der Wärme fällt Schwefelkupfer und es entweicht schweflige Säure. Von Ammoniak wird es mit bräunlich-gelber Farbe gelöst, die sich durch Luftzutritt bald in Dunkelblau verwandelt (Lenz).

Das oben erwähnte weifse Salz ist von Rammelsberg analysirt worden (Pogg. Ann. LVI, 295) und hat die Formel:

$$3\,(NaO, S_2O_2) + Cu_2O, S_2O_2 + 2\,HO$$

erhalten. Nähere Beschreibung fehlt.

Eigenschaften des neuen Doppelsalzes. — Das blaue Salz zersetzt sich beim Trocknen bei 100° C. nur wenig und giebt kein Wasser ab; beim Pulvern und Reiben riecht es nach Ammoniak. Nach sechsstündigem Trocknen bei 100° C.

verloren 0,5240 Grm. Substanz an Gewicht 0,0016 Grm. = 0,305 pC.

Das *trockene* Salz verhält sich beim Erhitzen folgendermafsen : Im Glasrohre erhitzt giebt es kein Wasser, aber ein weifses, bei stärkerem Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure gelb werdendes Sublimat, das ölig und beim Erkalten orange wird. Kocht man diefs Sublimat mit Wasser, so entwickelt sich Ammoniak, und auf Zusatz von Salzsäure entweicht schweflige Säure unter Fällung von Schwefel. Es scheint diefs demnach die Verbindung von Ammoniak mit schwefliger Säure zu sein, welche H. Rose entdeckt und Sulfatammon genannt hat. Der Rückstand im Glasrohr war Schwefelmetall, schwefelsaures Natron und ein wenig unterschwefligsaures Natron.

Ein Gemisch des Salzes mit chlorsaurem Kali fulminirt in Folge eines Schlages, wird im Mörser schon durch Reiben entzündet, und entflammt, mit glühender Kohle berührt, wie Schiefspulver, mit Zurücklassung eines schwarzen Rückstandes.

Gegen Lösungs- und Fällungsmittel verhält sich das Salz folgendermafsen : Es löst sich nicht in Wasser, sondern zersetzt sich damit unter grünlicher Fällung; die Zersetzung wird beim Erwärmen vollständiger : es entweicht Ammoniak, während sich ein weifses Salz in Flocken niederschlägt; bei weiterem Erhitzen fällt endlich Schwefelkupfer und die überstehende Flüssigkeit wird fast farblos, enthält aber noch etwas Kupfer; auf Zusatz von Salzsäure fällt mehr Schwefelkupfer und zugleich Schwefel unter Entwickelung von schwefliger Säure. In der Kälte nimmt Salzsäure allmälig das Salz auf unter Abscheidung eines anderen schweren Salzes und die Flüssigkeit färbt sich zuerst schwach grün, darauf braun von suspendirtem Schwefelkupfer, das in Folge weitergehender Zersetzung entsteht. Der weifse krystallinische Niederschlag

ist ein Kupferoxydulsalz, insofern er sich in Säuren ohne Farbe löst und mit Ammoniak erst nach Behandlung mit Salpetersäure blau wird. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt dieses Salz allmälig : es entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer und schweflige Säure entweicht. Löst man das weifse Salz in unterschwefligsaurem Natron und übersättigt es mit Ammoniak, so scheidet bald Weingeist wieder blaue Nadeln aus. Es enthält Cu_2O, NaO, S_2O_2 und wird wohl das von Rammelsberg analysirte Salz sein.

Essigsäure löst das ursprüngliche blaue Salz, ohne dafs schweflige Säure entweicht *), mit gelblichgrüner Farbe, die schnell schön grün wird, und aus dieser Lösung scheidet Weingeist anfangs ein weifses, zuletzt aber nur ein *kanariengelbes,* ziemlich beständiges Salz aus, welches kein Ammoniak enthält. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt dieses gelbe Salz unter Entwickelung von schwefliger Säure und Fällung von schwarzem Schwefelkupfer, Kalihydrat unter Fällung von pomeranzengelbem Kupferoxydulhydrat (?), ohne dafs selbst in der Wärme eine Spur von schwarzem Kupferoxyd fällt; dagegen löst Ammonflüssigkeit dasselbe mit blauer Farbe. Bemerkenswerth ist, dafs aus dieser Lösung *das Kupfer durch Schwefelammonium nicht gefällt wird;* es entsteht zwar anfangs ein rothbrauner Niederschlag, dieser löst sich aber leicht wieder in Schwefelammonium mit braungelber Farbe. Die mit Ammoniak übersättigte essigsaure Lösung des ursprünglichen Salzes verhält sich eben so. Das vom gelben Salze abgelaufene weingeistige Filtrat ist blau und enthält : Kupferoxyd, Ammoniak, Natron, Schwefelsäure, keine unterschweflige Säure. Es scheint demnach das gelbe das von Lenz als Oxydulsalz beschriebene Salz zu sein, während in's Filtrat die Oxydationsproducte gehen. — (Das erstere

*) Im Sonnenlichte zersetzt sich die Lösung aber augenblicklich.

dürfte aber ein eigenthümliches Salz der Oxydationsstufe sein, welche dem Kupferoxydoxydul entspricht, und das Verhalten der Verbindung zu Schwefelammonium spricht vielleicht ebenfalls für die Existenz einer ähnlichen, bis jetzt unbekannten Schwefelungsstufe des Kupfers. Ich erinnere zugleich an die Thatsache, dafs gewöhnliches Schwefelkupfer in der Kälte ein wenig von Schwefelammonium gelöst wird. Salzsäure fällt aus der Lösung des gelben Salzes in Schwefelammonium schwere braunrothe Flocken, die durch Erhitzen zersetzt und schwarz werden. Dieses interessante Verhalten habe ich einstweilen noch nicht näher untersuchen können; ich theile nur mit, dafs man sowohl aus dem blauen, wie aus dem gelben Salze durch Behandlung mit Mehrfach-Schwefelammonium neue krystallinische Salze erhalten kann.)

Ammoniakhaltiges Wasser löst das ursprüngliche blaue Salz, eben so unterschwefligsaures Natron. Mischt man das Salz mit Kalihydrat und erwärmt es mit Wasser, so scheiden sich beim Kochen Kupferoxydul und Kupferoxyd zuerst mit gelber, dann auch brauner Farbe aus, zugleich entweicht Ammoniak. Schwefelsäure habe ich nicht in der Verbindung gefunden.

Wie aus dem Vorhergehenden folgt, enthält das blaue Salz folgende Bestandtheile :

$$Cu_2O;\ CuO;\ NaO;\ NH_3;\ S_2O_2.$$

Analyse. — Die Oxydation wurde in der Art bewerkstelligt, dafs ich die Substanz in einem Röhrchen mit chlorsaurem Kali mischte und dasselbe mit der Oeffnung nach unten in die Chlor entwickelnde Flüssigkeit (Salzsäure und chlorsaures Kali) stellte und digerirte. Das Kupfer wurde nach der Zersetzung des Salzes durch Salzsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt und im Filtrat das Natron durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen bestimmt.

Das Ammoniak bestimmte ich nach Art der Elementaranalyse durch Glühen mit Natronkalk. Die Bestimmung von

Oxyd und Oxydul wollte mir trotz verschiedener Versuche nicht gelingen. Die Substanz war von verschiedenen Krystallisationen genommen; sie läfst sich wohl nicht ganz rein von anderen Beimengungen erhalten, wie das aus den Analysen hervorgeht.

0,3851 Grm. Substanz gaben 0,8642 Grm. BaO, SO_3.
0,8996 „ „ „ 2,0567 „ BaO, SO_3.
(In beiden Fällen hatte sich eine geringe Menge Schwefel ausgeschieden und oxydirte sich nicht, wefshalb der Verlust als S_2O_2 in Rechnung zu bringen ist.)

0,524 Grm. Substanz gaben 0,1545 Grm. CuO.
0,524 „ „ „ 0,1935 „ NaO, SO_3.
0,7662 „ „ „ 0,9285 „ NH_4PtCl_3.
0,3018 „ „ „ 0,1110 „ NaO, SO_3.
0,2885 „ „ „ 0,0870 „ CuO.
0,8183 „ „ „ 0,2870 „ NaO, SO_3.
0,8183 „ „ „ 0,2401 „ CuO.

S_2O_2	46,22	47,13	—	—	—	—
NaO	—	—	16,30	16,07	15,31	—
CuO	—	—	29,40	30,12	29,84	—
NH_3	—	—	—	—	—	9,22.

Aus diesen Daten ergiebt sich die procentische Zusammensetzung, angenommen, dafs Oxyd und Oxydul zu gleichen Aequivalenten vorhanden sind, zu:

	I.		II.	
	a.	b *).	a.	b *).
S_2O_2	46,22	47,28	47,13	48,08
NaO	16,07	16,07	15,31	15,31
Cu_2O	17,63	17,63	17,61	17,61
CuO	9,80	9,80	9,78	9,78
NH_3	9,22	9,22	9,22	9,22
	98,94	100,00	99,05	100,00.

*) Verlust als S_2O_2, wie oben angegeben, berechnet.

Die Aequivalentquotienten verhalten sich, wie folgt:

	S_2O_2		NaO		Cu_2O		CuO		NH_3	
I.	0,985	:	0,518	:	0,2468	:	0,2468	:	0,542	=
	4	:	2	:	1	:	1	:	2,15.	
II.	1,0	:	0,5	:	0,2466	:	0,2466	:	0,542	=
	4	:	2	:	1	:	1	:	2,19.	

Daraus leitet sich die Formel ab :

$$Cu_2O,\ S_2O_2 + CuO,\ S_2O_2 + 2\,(NaO,\ S_2O_2) + 2\,NH_3,$$

nach welcher sich die Zusammensetzung von 100 Theilen berechnet *) zu :

S_2O_2	48,08
NaO	15,54
Cu_2O	17,89
CuO	9,95
NH_3	8,53
	100,00.

Cöln, im März 1863.

Zur Beurtheilung s. g. rationeller Formeln;

von *Hugo Schiff.*

Im CXXV. Bande S. 192 dieser Annalen hat Herr Carl Braun (Geuther) die Principien, von welchen aus ich in meiner Abhandlung über die Metallamine (CXXIII. Bd. S. 1) Formeln für die Kobaltbasen aufzustellen suchte, einer Kritik unterzogen, zu welcher ich mir einige Bemerkungen zu machen erlaube.

---

*) Dafs die NH_3-Bestimmung zu hoch ausgefallen ist, scheint mir von dem Umstande abzuhängen, dafs das Salz leicht Ammoniak in nicht chemischer Verbindung zurückhält. Es sind übrigens *diese Analysen nur als vorläufige* zu betrachten, da die Untersuchungen ihre Ergänzung und ihren Abschlufs in einer Arbeit „Ueber die Salze der unterschwefligen Säure" finden dürften. Beiläufig bemerke ich noch, dafs das Salz nach längerem Aufbewahren in einem verschlossenen Glase stark nach Ammoniak roch.

„Was die Constitution der Kobaltbasen betrifft, so sind wir noch nicht im Klaren darüber. Die verschiedenartigen aufgestellten Formeln lassen wohl manche Bildungs- und Zersetzungsweisen mehr oder weniger klar hervortreten, sie verdecken aber auch wieder viele andere Beziehungen.“

Eben defshalb kommen wir aber mit einer einzigen Formel nicht aus; wir bedürfen deren mehrere und eine jede wird irgend welche Beziehungen hervortreten lassen; mehr verlangen wir aber auch nicht. Eine für alle Fälle passende Formel könnte etwa mit Berücksichtigung der drei Coordinaten des Raums aufgestellt werden, aber auch sie würde uns in Bezug auf die Anordnung der Theile jedenfalls nichts lehren. Glaubt denn Herr Braun wohl, dafs es uns gelingen könne die innere Anordnung durch eine s. g. rationelle chemische Formel darzustellen?

„Wir sind in unserer Wissenschaft noch nicht so weit gekommen, dafs wir . . . . ., ohne das Verhalten der Körper zu kennen, Constitutionsformeln nur aus Analogie aufzustellen berechtigt wären.“

Wir stellen eine Analogie fest, indem wir ein bisher Unbekanntes auf ein ähnliches Bekanntes beziehen. Aehnliche, ja selbst gleiche empirische Formeln sind defshalb noch keine analogen. Aber Analogie ist ja wohl für den Chemiker durch in gleichem Sinne vor sich gehende Bildungs- und Zersetzungsweise, oder Umsetzung mit anderen Körpern begründet. In Bildung, Zersetzung und Umsetzung spricht sich aber für den Chemiker das Verhalten eines Körpers aus *)

*) Die physikalischen Eigenschaften dienen uns wohl als unentbehrliches Hülfsmittel, sie haben wohl Einfluſs auf das Verhalten,

und die Kenntnifs des Verhaltens erlaubt uns, wie Herr Braun zugesteht, die Aufstellung von rationellen Formeln. Obiger Satz mufs daher einen Widerspruch einschliefsen.

„Unsere Kenntnisse über das Ammonium sind .... durch keine Experimente weiter bestätigt worden."

Neue Angaben bedürfen der Bestätigung; indem ein Jeder diese Bestätigung für sich vornimmt, erlangt er die Kenntnifs der Thatsache. Auf experimentellem Wege erworbene und zum Eigenthume der Wissenschaft gewordene Kenntnisse bedürfen weiterer Bestätigung nicht mehr. Es will uns aber scheinen, als schliefse jede Sättigung einer sauren Lösung mittelst Ammoniak eine Bestätigung dessen ein, was man in Form der Ammoniumtheorie auszudrücken gesucht hat. Herr Braun hat wohl sagen wollen, die Ammoniumtheorie hätte keine *Erweiterung* erfahren, aber es dünkt uns doch, als enthielten die Forschungen über die organischen Amine Manches, was als eine Erweiterung der Ammoniumtheorie zu betrachten wäre.

„Nur die angenommene Analogie mit anderen Verbindungen wurde als Beweis für die Existenz des Ammoniums aufgeführt."

Haben es Ampère und Berzelius, die scharfsinnigen Forscher, verdient, dafs man so geringfügig von ihnen denke? Eine blofs *angenommene* — soll wohl heifsen: vermuthete — Analogie hätte dieselben gewifs nicht zur Aufstellung der Ammoniumtheorie verleiten können; keinesfalls aber haben sie mit der wirklich vorhandenen — nicht blofs angenommenen — Analogie zwischen den Kalium- und den Ammoniaksalzen die Existenz des Ammoniums irgend *beweisen* wollen. Eine

---

aber sie sind doch nicht Gegenstand der speciell chemischen Forschung. Die physikalischen Eigenschaften beziehen sich ja gerade auf den *nicht* in chemischer Thätigkeit befindlichen Körper.

Analogie betrifft ja nur Relationen, aber sie besitzt keine Beweiskraft. Wir sind überhaupt nicht im Stande von aufsen her zu beweisen, dafs irgend ein Körper in einer chemischen Verbindung als solcher existire oder persistire. Dafs Kupfer im Kupfersulfat enthalten sei, können wir nicht mit mehr Sicherheit behaupten, als dafs die Verbindung von Ammoniak mit Schwefelsäure Ammonium enthalte. Nur bei einer im unverbundenen Zustande befindlichen Verbindung kann von Existenz gesprochen werden, eben defshalb aber kann von einem *Beweise* für deren Existenz überhaupt nicht die Rede sein. In der That hat auch bis jetzt noch Niemand daran gedacht einen Beweis für die Existenz des Ammoniums geben zu wollen, man beabsichtigte weiter nichts, als aus der wirklich vorhandenen Analogie die Berechtigung für die blofse *Annahme* der Ammoniumgruppe herzuleiten. Die Existenz des Ammoniumamalgams dient dieser Annahme nicht zum Beweis, sondern blofs zur Stütze.

> „Es ist noch nicht der Beweis geliefert worden, dafs man NH_4 in NH_3 zu $NH_2(NH_4)$ und zu $N(NH_4)_3$ einzuführen vermag."

Dieser Beweis würde erst dann gefordert werden können, wenn man, nachdem Ammoniake von multipelen specifischen Gewichten bekannt geworden, diese als wirklich nach obigen Formeln constituirt ausgeben wollte; würde man jene Formeln nur zur Darlegung einzelner Beziehungen aufstellen, so könnte auch dann von einem Beweise nicht die Rede sein (vgl. Metallamine S. 8 bis 10).

> „Ich theile ..... die Ansicht ..... dafs kein substituirtes Ammonium in diesen Verbindungen anzunehmen ist, vielmehr ..... enthalten die Kobaltbasen als Radical die Verbindung von ein und mehreren Aeq. Ammoniak mit 2 Aeq. Kobalt."

Die letzte Hälfte der angeführten Stelle wird als ein Satz hingestellt, der „allgemein angenommen werden könne“; und er kann es sehr wohl, denn er enthält ja nur einen veränderten Ausdruck für die Bildungsweise jener Verbindungen. Eigenthümlich ist es aber, dafs nachdem die allgemeine Annehmbarkeit erkannt worden, man in den unmittelbar darauf folgenden Sätzen hieran wieder zu zweifeln scheint und darzuthun sucht, wie der Möglichkeit des als thatsächlich Erkannten nichts entgegenstehe, während man wenige Linien weiter wieder zugiebt, es handle sich hier um so weniger um eine Hypothese, als man ja von gegebenen Thatsachen ausgehe. Eine „Theorie über die Art der Zusammensetzung“ wird in dem unmittelbar darauf folgenden Schema wohl Niemand erblicken. Die beiden oben angeführten Stellen schliefsen auch einander gar nicht aus, wie wir diefs bereits (Metallamine S. 5) dargethan haben.

Die von Herrn Braun bezüglich der Einwirkung des Natriumamalgams auf die Chloride der Kobaltbasen ausgeführten Versuche lassen allerdings nichts für die Annahme einer Substitution von Wasserstoff durch Kobalt oder durch Ammonium entnehmen, jedenfalls sprechen sie aber auch nicht dagegen. Wir hatten früher schon derartige Versuche mit Chloriden von Metallaminen und von verschiedenen organischen Aminen angestellt, ohne dafs es uns gelungen wäre, eine dem Ammoniumamalgam ähnliche Verbindung zu erhalten.

Bern, im März 1863.

Ueber die specifische Wärme starrer Körper, und Folgerungen bezüglich der Zusammengesetztheit s. g. chemischer Elemente;

von *Hermann Kopp.*

Ich habe für eine sehr grofse Zahl starrer Körper die Bestimmung der specifischen Wärme ausgeführt; die vollständige Darlegung des von mir angewendeten Verfahrens, der einzelnen experimentalen Resultate und der Folgerungen, welche sich auf Grund dieser neuen Bestimmungen und der schon von anderen Forschern erhaltenen ableiten lassen, werde ich erst in einiger Zeit geben können. Einige allgemeinere Ergebnisse möchte ich in dem Folgenden jetzt schon mittheilen.

Die neue Untersuchung fügt den dafür, dafs starre Verbindungen von analoger atomistischer Constitution annähernd gleiche Atomwärme (d. i. das Product aus dem Atomgewicht in die specifische Wärme) haben, bisher bekannten Beispielen eine ziemliche Anzahl neuer hinzu, unter welchen diejenigen ein besonderes Interesse bieten, für welche die Analogie in der Zusammensetzung nur dann vorhanden ist, wenn man die neueren Annahmen für die Atomgewichte dieser Elemente anerkennt *), und für welche die früher gebräuchlichen Formeln und die älteren Annahmen für die Atomgewichte der Elemente Nichts von den Beziehungen zwischen specifischer Wärme und Atomgewicht, wie sie wirklich statt haben, hätten

*) Diesen neueren Annahmen gemäfs ist im Folgenden gesetzt, für H = 1, Cl = 35,5, O = 16, S = 32, B = 10,9, N = 14, C = 12, Si = 28; R bedeutet ein einäquivalentiges Atom eines Metalls (z. B. Na = 23, K = 39,1, Ag = 108), R ein — immer oder in gewissen Verbindungen — zweiäquivalentiges (z. B. Ca = 40, Pb = 207, Fe = 56, Cr = 52,2, W = 184 u. s. w.).

vermuthen lassen. Eben so wie kohlensaure oder kieselsaure Salze $R\overline{C}O_3$ o. $R\overline{S}iO_3$ und salpetersaure oder chlorsaure Salze RNO_3 o. $RClO_3$, so haben auch übermangansaure oder überchlorsaure Salze $R\overline{M}nO_4$ o. $RClO_4$ und schwefelsaure oder chromsaure Salze $R\overline{S}O_4$ o. $R\overline{C}rO_4$ annähernd gleiche Atomwärmen. Aber den bereits bekannten Ausnahmen von dieser Regelmäfsigkeit (dafs nämlich Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung auch ziemlich verschiedene Atomwärmen ergeben können) fügt die neue Untersuchung noch einige Beispiele hinzu.

Die Atomwärme einer Verbindung scheint nur bedingt zu sein durch die empirische, nicht durch die rationelle Zusammensetzung. Analoge Verbindungen, selbst isomorphe, in deren einer eine Atomgruppe an der Stelle eines unzerlegbaren Körpers in der anderen enthalten ist, ergaben ungleiche Atomwärmen; so die Ammoniumverbindungen eine erheblich gröfsere als die entsprechenden Kaliumverbindungen, und auch die Cyanverbindungen eine gröfsere als die entsprechenden Chlorverbindungen.

Die Atomwärme eines Körpers, welcher in einer Verbindung enthalten ist oder als Bestandtheil in ihr angenommen werden kann, ist somit allerdings indirect ableitbar, indem man von der Atomwärme der Verbindung die von Allem Anderem, was aufserdem in ihr enthalten ist, abzieht *).

*) Indirecte Ableitungen der Atomwärme von Bestandtheilen chemischer Verbindungen sind bereits früher wiederholt versucht worden. Namentlich sind, wie ich hier schon bemerken mufs, Hermann, Schröder, L. Gmelin, Woestyn mit solchen indirecten Ableitungen der Atomwärme, wie sie in diesem Aufsatze besprochen werden, vorausgegangen; ich werde diese Untersuchungen, eben so wie die auf die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Zusammensetzung bei starren Körpern bezüglichen von Neumann, Avogadro, Regnault, Garnier, Balancari, Cannizzaro in der später zu veröffentlichenden ausführlichen Abhandlung eingehender besprechen.

Zieht man z. B. von der Atomwärme der Verbindungen $\mathfrak{R}\mathfrak{R}\mathfrak{O}_4$ (chromsaures Blei oder wolframsaurer Kalk o. a.) — welche beiläufig bemerkt doppelt so grofs ist wie die von Verbindungen $\mathfrak{R}\mathfrak{O}_2$ (Zinnoxyd, Titansäure o. a.) — die Atomwärme der Base $\mathfrak{R}\mathfrak{O}$ ab, so bleibt die der Säure $\mathfrak{R}\mathfrak{O}_3$; und derselbe Rest bleibt, wenn man von der Atomwärme des sauren chromsauren Kali's $K_2Cr_2\mathfrak{O}_7$ die des neutralen chromsauren Kali's $K_2Cr\mathfrak{O}_4$ abzieht. Oder: die Atomwärmen der wasserhaltigen Verbindungen lassen die Betrachtung zu, sie seien die Summen der Atomwärmen der darin enthaltenen wasserfreien Substanz und des darin enthaltenen Wassers im starren Zustand. — Solche indirecte Ableitungen der Atomwärme eines Körpers können allerdings unsicher sein; einmal defswegen, weil in einzelnen Fällen analoge Verbindungen, für welche gleiche Atomwärme zu erwarten aller Grund vorliegt, doch nach den experimentalen Bestimmungen der specifischen Wärme erheblich differirende Atomwärmen haben; dann auch überhaupt defshalb, weil bei solchen Ableitungen sich die ganze relative Unsicherheit in den für eine Verbindung und für das von ihrer Zusammensetzung Abzuziehende bestimmten Atomwärmen auf eine kleine Zahl, den bei der Ableitung bleibenden Rest, wirft. Aber wenn man nicht blofs für einzelne Fälle, sondern für ganze Reihen von correspondirenden Körpern solche Ableitungen vornimmt, können diese doch als so zuverlässige erscheinen, dafs die daran sich knüpfenden Betrachtungen beachtenswerth sind.

Es gilt diefs namentlich für die Ableitung der specifischen Wärmen und Atomwärmen, welche gewissen Elementen zukommen.

Bekanntlich ergeben die in Beziehung auf ihre specifische Wärme für den starren Zustand untersuchten Elemente fast alle die Atomwärme nahezu gleich grofs, etwa = 6, meistens etwas gröfser (durchschnittlich etwa = 6,4). Dafs diefs, das

Dulong-Petit'sche Gesetz, für *alle* Elemente gelte, wird im Allgemeinen angenommen, und eine Feststellung der Atomgewichte der Elemente auf den Grund hin als zulässig betrachtet, dafs die Producte aus diesen Atomgewichten in die specifischen Wärmen annähernd gleich seien. Für einige Elemente ist, nach den früher bekannten wie nach meinen eigenen Versuchen über die specifische Wärme, diefs nicht gut durchzuführen; für den Kohlenstoff, das Bor, das Silicium z. B. ist das Product aus der specifischen Wärme in das Atomgewicht, wie das letztere nach chemischen Betrachtungen angenommen werden mufs oder kann, mehr oder weniger, aber immer erheblich kleiner, als das im Allgemeinen für die anderen Elemente, deren specifische Wärme für den starren Zustand untersucht werden konnte, sich ergebende.

Was diese, bisher gewöhnlich als Ausnahmen oder zweifelhafte Fälle betrachteten Ergebnisse betrifft, gewinnt aber an Bedeutung, wenn man auch die Atomwärmen von Verbindungen, und was diese bezüglich der Atomwärme der Elemente lehren können, mit in Betracht zieht.

Verbindungen solcher Elemente, welche dem Dulong-Petit'schen Gesetz entsprechen, zeigen die Regelmäfsigkeit, dafs ihre Atomwärmen (*A. W.*) so vielmal gröfser als die eines Elementes sind, als sie elementare Atome in sich enthalten (d. h. dafs sie $\frac{A.\ W.}{n} = 6{,}4$ etwa ergeben, wenn n die Anzahl der in 1 Atom der Verbindung enthaltenen elementaren Atome bedeutet). Diese Regelmäfsigkeit zeigt sich, abgesehen von den Legirungen von Metallen nach bestimmten Atomverhältnissen, bei den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Metalle; ich habe das Zutreffen dieser Regelmäfsigkeit noch bei Chlorverbindungen, welche 7 und selbst 9 solche elementare Atome in 1 Atom der

Verbindung enthalten (ZnK_2Cl_4 oder PtK_2Cl_6 z. B.), bestätigt gefunden. Weniger trifft sie bei den Verbindungen der Metalle mit Schwefel zu ($\frac{A.\ W.}{n}$ ist hier im Allgemeinen kleiner als 6), und bestimmt nicht mehr bei den Sauerstoffverbindungen der Metalle; bei diesen Sauerstoffverbindungen ist $\frac{A.\ W.}{n}$ fast durchweg und erheblich kleiner als 6 und um so kleiner, je mehr die Anzahl der Sauerstoffatome die der Metallatome überwiegt. Bei dem Wasser, welches nur Sauerstoff und Wasserstoff enthält, trifft jene Regelmäfsigkeit noch weniger zu (man mufs natürlich die Atomwärme des Wassers für den starren Zustand desselben in Betracht ziehen); $\frac{A.\ W.}{n}$ ist hier nur $= 3$ ungefähr. Und nicht einmal so grofs ergiebt sich $\frac{A.\ W.}{n}$ bei einigen von den paar organischen Verbindungen, die ich bisher untersucht habe (z. B. bei dem Rohrzucker, der Weinsäure).

Es giebt dafür, dafs bei so vielen Verbindungen jene Regelmäfsigkeit sich nicht zeigt, wohl nur Eine Erklärung: dafs sie Elemente enthalten, welchen in diesen Verbindungen wenigstens eine andere Atomwärme, als die dem Dulong-Petit'sche Gesetz entsprechende, zukommt. — Man hat früher manchmal angenommen, die specifische Wärme und damit die Atomwärme eines Elements könne in gewissen Verbindungen eine andere als im freien Zustande und in verschiedenen Verbindungen ungleich grofs sein. Eine andere Begründung solcher Annahmen, als dafs mittelst ihrer sich die Atomwärmen und specifischen Wärmen von Verbindungen in grofser Uebereinstimmung mit den durch die Beobachtung gegebenen ableiten lassen (was selbstverständlich ist, aber auch jede Willkür zuläfst und defshalb wenig beweist), kenne ich nicht; denn die Veränderungen in der specifischen Wärme,

deren ein Element (wenn für alle im freien Zustand das Dulong-Petit'sche Gesetz als zutreffend genommen oder die ihm entsprechende specifische Wärme als die normale betrachtet wird) bei dem Eingehen in Verbindungen fähig sein müfste, sind viel gröfser als die, welche man für einen genau untersuchbaren Körper, je nach den physikalisch-verschiedenen Zuständen desselben, als möglich nachgewiesen hat. Im Gegentheil zeigt sich für viele Verbindungen, dafs die in sie eingehenden elementaren Atome die ihnen im freien Zustande zukommenden Atomwärmen auch noch in der Verbindung haben; und ferner, dafs die von dem Dulong-Petit'schen Gesetz abweichenden Atomwärmen, welche sich bei indirecter Ableitung derselben für gewisse Elemente ergeben, denen sehr nahe kommen, welche für diese Elemente durch Untersuchung der specifischen Wärme für den freien Zustand, also direct, gefunden sind. Wenn damit also auch die Ableitung der Atomwärmen respect. der specifischen Wärmen von Verbindungen aus denen der Elemente viel schwieriger — und was die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Rechnung und denen der Beobachtung betrifft, eine viel weniger genügende — wird, scheint mir doch daran festzuhalten zu sein: jedem Elemente komme im Wesentlichen für den starren Zustand und genügenden Abstand vom Schmelzpunkt Eine specifische Wärme zu, welche zwar je nach den physikalischen Umständen — gröfserer Dichtigkeit oder Lockerheit, amorphem oder krystallinischem Zustand u. a. — etwas verschieden sein könne, aber doch nicht so, wie nach einigen der folgenden Bestimmungen die specifische Wärme variabel sein müfste, wenn alle Elemente wirklich dem Dulong-Petit'schen Gesetze folgten; und ferner: Eine specifische Wärme, welche für das Element im freien Zustand und in Verbindungen im Wesentlichen gleich grofs sei.

Wenn man von der Atomwärme der verschiedenen Oxyde der Metalle die Atomwärme des darin enthaltenen Metalls, oder von der Atomwärme sauerstoffhaltiger Salze die Atomwärme des darin mit Sauerstoff Verbundenen (von der Atomwärme von $KClO_3$ z. B. die von KCl, oder von der Atomwärme von $PbSO_4$ die von PbS) abzieht, so bleibt für die Atomwärme von O durchweg ein kleinerer Werth als 6. Die Zahlen, welche sich durch solche Ableitungen für die Atomwärme des Sauerstoffs ergeben, lassen an Uebereinstimmung unter sich allerdings zu wünschen übrig, schon aus den S. 364 angeführten Gründen; aber ich glaube nicht, dafs die Atomwärme für O erheblich von 4 abweichend zu setzen sei. — Vergleicht man die Atomwärmen der kohlensauren Salze R_2CO_3 und RCO_3 mit den Atomwärmen der Oxyde R_2O_3 (= 3 RO) und R_2O_3, so ergiebt sich die der kohlensauren Salze erheblich kleiner; solche Vergleichungen lassen ersehen, dafs die Atomwärme des Kohlenstoffs in Verbindungen etwa so grofs wie die für den freien Kohlenstoff als Diamant gefundene zu setzen ist, = 1,8 für C. — Und ähnliche Vergleichungen führen dahin, die Atomwärmen noch anderer Elemente viel kleiner anzunehmen, als dem Dulong-Petit'schen Gesetz entspräche: z. B. die des Wasserstoffs = 2,3 etwa, die des Bors als zwischen 2 und 3 liegend, die des Siliciums ungefähr = 4, und auch die des Fluors scheint erheblich kleiner als 6,4 zu sein.

Berechnet man mit den in solcher Weise erlangten Zahlen für die Atomwärmen der Elemente die Atomwärme und specifische Wärme der Verbindungen, so ergeben sich in sehr vielen Fällen Resultate, welche mit den direct durch Versuche gefundenen sehr befriedigend übereinstimmen; in vielen anderen Fällen zeigen sich allerdings erheblichere Differenzen. Aber eben so erhebliche Differenzen findet man auch für die Atomwärmen analoger Verbindungen, und zwar

auch mit solchen Elementen als correspondirenden Bestandtheilen, welche im freien Zustand untersucht nahe übereinstimmende Atomwärmen ergaben; Regnault fand in seinen Bestimmungen der specifischen Wärme diese Differenz nicht selten = $^1/_{10}$ der fraglichen Atomwärmen und in einzelnen Fällen selbst noch gröfser.

Die Resultate meiner Untersuchung bestätigen und erweitern, wie ich glaube, wesentlich, was schon früher von Einzelnen darüber ausgesprochen worden ist, dafs nicht alle s. g. Elemente im starren Zustand dem Dulong-Petit'schen Gesetze sich unterordnen. Für eine gewisse Gruppe von Elementen ist dieses Gesetz gewifs gültig; wenn es aber kein allgemein gültiges ist und für gewisse Elemente bestimmt nicht zutrifft, so kann es auch für einzelne Elemente zweifelhaft sein, ob man sie noch als diesem Gesetz entsprechend oder als davon abweichend betrachten soll. Zweifelhaft ist mir diefs z. B. für den Schwefel. Die von Regnault bestimmte specifische Wärme des Schwefels giebt allerdings für diesen Körper eine Atomwärme (6,5), welche der für die Metalle gefundenen sehr nahe kommt; aber die specifische Wärme ist für den Schwefel zwischen 98° und der Mitteltemperatur bestimmt, und die erstere Temperatur liegt dem Schmelzpunkt des Schwefels schon sehr nahe. Bestimmungen der specifischen Wärme des Schwefels zwischen 47° und der Mitteltemperatur ergaben mir Resultate, nach welchen die Atomwärme des Schwefels nur = 5,2 etwa wäre, und eine solche kleinere Atomwärme leitet sich auch indirect für den Schwefel aus den Atomwärmen der Schwefelmetalle ab. Es kann in manchen Fällen schwer sein, in einzelnen kaum zu entscheiden, ob ein gewisses Element im Vergleich zu anderen dem Dulong-Petit'schen Gesetz entspreche oder nicht.

Wäre das Dulong-Petit'sche Gesetz ein allgemein

gültiges, so liefsen sich daraus bezüglich der s. g. chemischen Elemente und der Frage, welche Körper diesen zuzurechnen seien, wichtige Folgerungen ziehen. Und eben so wichtige ergeben sich, wenn man anerkennt, dafs jenem Gesetz nicht alle s. g. Elemente untergeordnet sind.

Vergleicht man die Atomwärmen der starren Verbindungen unter einander, so zeigt sich im Allgemeinen, dafs die Atomwärme mit dem Complicirtersein der Zusammensetzung — mit der Zahl der elementaren Atome, welche in 1 Atom der Verbindung enthalten sind — wächst. Noch gewisser und ausnahmsloser ist diefs der Fall für Verbindungen, welche nur solche Elemente in sich enthalten, die dem Dulong-Petit'schen Gesetze folgen.

Wäre dieses Gesetz ein allgemein, für alle Elemente gültiges, so wäre die Folgerung eine berechtigte: Wenn es auch zweifelhaft sein mag, ob die für die Chemiker jetzt unzerlegbaren Substanzen, die s. g. chemischen Elemente, wirklich einfache Körper oder nur Verbindungen von jetzt noch unerforschbarer Zusammensetzung sind, so zeigt doch für den letzteren Fall die gleiche Atomwärme dieser Substanzen, dafs die chemische Zerlegungskunst an Verbindungen von gleicher Zusammengesetztheit (gleicher Complication oder gleichem Grad des Zusammengesetztseins) ihre Grenze gefunden hat; wenn die s. g. Elemente nicht wirklich chemisch-einfach sind, so sind sie doch — bei aller Unähnlichkeit des chemischen Verhaltens, welches z. B. die verschiedenen Metalle, der Schwefel, das Jod u. a. zeigen — Verbindungen derselben Ordnung. Diese Schlufsfolgerung wäre eine berechtigte, und es gäbe dann — namentlich nach Beibringung des Beweises, dafs eine Gruppe von elementaren Atomen, welche als Einem elementaren Atom in chemischer Beziehung (als correspondirender Bestandtheil in analogen Verbindungen) entsprechend betrachtet werden kann, doch in Beziehung

auf die Atomwärme sich anders verhält als dieses — auch die Atomwärme eines Körpers ein entscheidendes Kriterium dafür ab, ob dieser Körper den chemischen Elementen zuzuzählen oder als eine chemische Verbindung zu betrachten sei. Dafs für das Jod eine dem Dulong-Petit'schen Gesetze für die Elemente entsprechende Atomwärme direct gefunden und für das Chlor eine solche indirect ableitbar ist, würde aufser Zweifel stellen, dafs das Jod und das Chlor, wenn überhaupt zusammengesetzt, nicht zusammengesetzter als die anderen s. g. Elemente wären, für welche man das Dulong-Petit'sche Gesetz als gültig anerkennt.

Solche Folgerungen, die bezüglich der Natur der s. g. Elemente von Interesse und für die endliche Erledigung der Frage, ob gewisse Substanzen (das Chlor z. B.) als chemisch-einfache oder mit mehr Wahrscheinlichkeit als zusammengesetzte (als ein Hyperoxyd) zu betrachten seien, von Wichtigkeit sein könnten, sind aber nicht mehr zulässig, sobald das Dulong-Petit'sche Gesetz nicht mehr als ein allgemein gültiges sondern nur noch als eine auf eine Gruppe von s. g. Elementen beschränkte Regelmäfsigkeit anerkannt wird. Betrachtet man noch einerseits die Gröfse der Atomwärme der verschiedenen Substanzen als im Allgemeinen ein Mafs für die Complication ihrer Zusammensetzung abgebend und erkennt man andererseits an, dafs den s. g. chemischen Elementen *nicht* allgemein gleiche Atomwärme zukommt, so erscheint vielmehr die Schlufsfolgerung als eine berechtigte, dafs die Chemie, welche die s. g. Elemente nicht weiter zerlegen kann, zum Theil an Verbindungen von gleicher Ordnung (solche könnten z. B. die verschiedenen Metalle sein), zum Theil an einfacher zusammengesetzten Substanzen die Grenze ihrer Zerlegungskunst gefunden hat. Und es erscheint dann allerdings als möglich, dafs ein nachweisbar zusammengesetzter Körper dieselbe Atomwärme haben kann, wie ein s. g. Element. Ein Hyperoxyd $X\Theta$, welches

ein Element enthielte dessen Atomwärme so grofs als die des Wasserstoffs, nämlich = 2,3 etwa, würde eine Atomwärme = 2,3 + 4 = 6,3 etwa haben, d. i. dieselbe wie die der Metalle oder des Chlors oder Jods; ein *solches* Hyperoxyd könnte, so weit es die Betrachtung der specifischen Wärme beurtheilen läfst, das Chlor allerdings sein.

Es kann auffallen oder selbst unwahrscheinlich aussehen, dafs s. g. Elemente die sich in Verbindungen vertreten können, wie z. B. Wasserstoff und Metalle, oder welche selbst in isomorphe Verbindungen als entsprechende Bestandtheile eingehen, wie Silicium und Zinn, ungleiche Atomwärmen haben sollen. Aber es ist diefs eigentlich doch nicht auffallender, als dafs unzerlegbare und nachweisbar zusammengesetzte Körper, wie z. B. Wasserstoff und Untersalpetersäure oder Kalium und Ammonium sich unter Fortdauer des chemischen Characters der Verbindung vertreten oder selbst in isomorphen Verbindungen als entsprechende Bestandtheile enthalten sein können. — Selbstverständlich ist aber, dafs die Unterschiede in den Atomwärmen, welche solche Elemente im freien Zustand ergeben und auch noch in den einfacheren analogen Verbindungen deutlich erkennen lassen, mehr und mehr zurücktreten, je complicirtere analoge Verbindungen man betrachtet, d. h. je mehr Atome derselben Art und mit denselben Atomwärmen zu den elementaren Atomen, für welche die Atomwärme ungleich grofs anzunehmen ist, hinzugetreten sind.

Ueber die Einwirkung des Benzils auf Natrium-Amylat;

von *A. Borodine**).

Borodine liefs Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$, auf Natrium-Amylat einwirken, in der Absicht, eine Reihe homologer Säuren zu

*) Aus d. Nuovo Cimento XV, 314 im Répert. de chimie pure IV, 433.

erhalten, deren erstes Glied die Benzilsäure wäre. Die Einwirkung geht erst in der Wärme vor sich; das Benzil löst sich in einer Lösung von Natrium-Amylat in Amylalkohol auf; die Flüssigkeit bräunt sich, verdickt sich, und entfärbt sich dann unter Ausscheidung von Krystallen. Das Gemische wird, nach Zusatz von Wasser und Sättigen mit Kohlensäure, im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Man behandelt den Rückstand mit Wasser, welches ein Kalisalz auflöst und etwas Benzil und einen aromatischen Körper zurück läfst. Die wässerige Lösung giebt bei dem Fällen mit Salzsäure eine Säure, welche alle Eigenschaften der Benzilsäure besitzt und dieselben Salze liefert. Vielleicht übte die sehr geringe Menge Natron, welche in dem Natrium-Amylat enthalten war, einen Einflufs auf die Einwirkung aus.

Ueber L. Hofmann's Verfahren zur Auffindung des Phosphors;

von *J. Specht*,
Assistent an der chemischen Abtheilung der höheren Webeschule zu Elberfeld.

L. Hofmann giebt im Januarheft dieser Annalen (Bd. CXXV, S. 121) an, dafs eine phosphorhaltige Flüssigkeit mit Schwefelammonium eingedampft einen Rückstand giebt, der beim Befeuchten mit Eisenchloridlösung eine rasch vorübergehende violette Färbung annimmt, dafs sogar Wasser, welches über Phosphor gestanden, diese Reaction deutlich geben soll.

Ich nahm nun circa 15 CC. eines Wassers, welches ungefähr ein Jahr lang über Phosphor gestanden hatte, dampfte solches vorsichtig mit Schwefelammon ein und befeuchtete den

Rückstand mit mäfsig verdünnter Eisenchloridlösung. Es zeigte sich die angegebene Reaction deutlich; doch gab das Schwefelammon mit derselben Menge destillirten Wassers eingedampft dieselbe Färbung mit derselben Deutlichkeit. Frisch, ohne Zusatz von Schwefel, bereitetes Schwefelammon gab dieselbe, doch beim Eindampfen *ohne* Zusatz von phosphorhaltigem Wasser war die Reaction deutlicher als mit Zusatz.

Da L. Hofmann angiebt, dafs sein Schwefelammon für sich eingedampft keine Färbung mit Eisenchlorid gegeben habe, liefs sich vermuthen, dafs das von mir angewandte Phosphor enthalte.

Ein fraglicher Phosphorgehalt konnte nur von dem zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffs gebrauchten Schwefeleisen herrühren und stellte ich defshalb ein reines Schwefeleisen dar aus reinem Eisen und Schwefelblumen. Das reine Eisen wurde erhalten durch Reduction von gefälltem Eisenoxyd mittelst aus Zink und Schwefelsäure entwickeltem Wasserstoffgas. Das Gas wurde durch Kalilauge gewaschen. Das aus diesem Schwefeleisen bereitete Schwefelammon gab für sich eingedampft eine *sehr* deutliche violette Färbung, bei Zusatz des phosphorhaltigen Wassers war die Färbung *kaum* sichtbar.

Es wurden nun die angewandten Schwefelblumen untersucht:

7,174 Grm. gaben durch chlorsaures Kali und Salzsäure gelöst, mit einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Salmiak unter Zusatz von Ammoniak einen gelbbraunen flockigen Niederschlag, welcher augenscheinlich Eisenoxyd war und 0,055 pC. vom angewandten Schwefel betrug. Nach dem Glühen wurde der Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Lösung mit starker überschüssiger Kalilauge gekocht. Die erhaltene Lösung gab mit Magnesiamischung keine Spur Phosphorsäure zu erkennen. Die Schwefelblumen waren also phosphorfrei.

Die Menge der in dem phosphorhaltigen Wasser enthaltenen Phosphorsäure betrug 0,084 pC. Dasselbe Wasser ergab 0,061 pC. Phosphor, welcher nicht als Phosphorsäure vorhanden war. Das spec. Gewicht des Wassers war 1,0016 bei 15°.

Einer Phosphor-Schwefelverbindung, wie L. Hofmann glaubt, ist nach obigen Versuchen die Reaction nicht wohl zuzuschreiben, da gerade beim reinen Schwefelammon durch Zusatz des phosphorhaltigen Wassers das Erscheinen der Färbung verhindert wurde.

Käufliches reines kohlensaures Kali *).

Die chemische Fabrik von Bohlig und Roth in Eisenach macht hiermit auf ihre Kalipräparate zu nachstehenden Preisen ergebenst aufmerksam.

1) Kali carbonicum purissimum

à Zoll-Pfund = 1 Rthlr. 2 Sgr. oder 1 fl. 52 kr. rhein.,
pr. 100 Pfund = 100 Rthlr. oder 175 fl. rhein.,

2) Kali carbonicum purum

à Zoll-Pfund = 17 Sgr. oder 1 fl. rhein.,
pr. 100 Pfund = 50 Rthlr. oder 87 fl. 30 kr. rhein.

Das sub 1) angeführte Carbonat ist *absolut chemisch rein*; Kali carbonicum purum ist von Schwefel- und Kieselsäure, den verwandten Alkalien, von Erden und schweren Metallen ebenso von Cyan, Stickstoffsäuren und allen organischen Verbindungen *völlig frei* und unterscheidet sich von purissimum nur durch eine verschwindende Spur Chlor.

*) Wir nehmen diese Anzeige ausnahmsweise auf, da vielen Chemikern eine gute Bezugsquelle von billigem reinem kohlensaurem Kali wünschenswerth sein dürfte. *D. R.*

Ausgegeben am 18. Juni 1863.

Druck von W. Keller in Gießen.

Einladung.

Auf der sieben und dreifsigsten Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Carlsbad ist beschlossen worden, dafs die **acht und dreifsigste** in **Stettin** stattfinden soll. Die Unterzeichneten, welche mit dem Amte der Geschäftsführung betraut worden sind, geben sich nun die Ehre

zu der in der Woche vom 18. bis 24. September 1863 in Stettin tagenden Versammlung

die deutschen Naturforscher und Aerzte eben so dringend als herzlich einzuladen. Stettin hat bisher noch nicht den Vorzug gehabt, die Zierden und Träger deutscher Naturwissenschaft und Heilkunst gastlich aufnehmen zu können, und wird sich nach Kräften bemühen, das ihm durch die Carlsbader Wahl geschenkte Vertrauen zu rechtfertigen.

Dafs auch nichtdeutsche Mitarbeiter im Weinberge der Naturwissenschaften uns willkommen sein werden, bedarf kaum einer ausdrücklichen Versicherung.

Stettin, im Mai 1863.

Die Geschäftsführer der 38. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.

Dr. C. A. Dohrn,
Präsident des entomologischen Vereins.

Dr. Behm,
Geh. Med.-Rath.

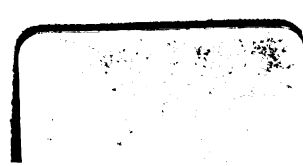
Um einer bereits im vorigen Jahre zu Carlsbad von verschiedenen Seiten erfolgten Anregung nachzukommen, beabsichtigen die unterzeichneten Geschäftsführer unter Mitwirkung des Chemikers Dr. C. Scheibler, mit der diesjährigen Versammlung und speciell zur Förderung der Zwecke der chemischen Section,

„eine Ausstellung neu-entdeckter, wenig verbreiteter oder besonders „interessanter Chemikalien, sowohl unorganischer als organischer „Abkunft und wo möglich unter Beifügung der betreffenden Aus„gangs-Materialien oder Rohsubstanzen,“

zu verbinden.

Indem wir hoffen durch dieses Unternehmen vielfach lautgewordenen Wünschen zu entsprechen und eine anziehende Unterhaltung für die chemische Section zu schaffen, dürfen wir einer zahlreichen Einsendung von einschlägigen Ausstellungs-Gegenständen um so mehr entgegensehen, als bereits von namhaften Seiten beträchtliche und interessante Zusendungen in Aussicht gestellt sind.

Die Einsendung der Chemikalien, resp. das Eintreffen derselben in Stettin, mufs spätestens in der letzten Hälfte des August erfolgen; die Rücksendung geschieht franco in der ursprünglichen Verpackung bald nach dem Schlusse der Versammlung. Briefe und Paquete sind an den mitunterzeichneten Chemiker Scheibler zu adressiren.

Stettin, im Mai 1863.

Dr. C. A. Dohrn. **Dr. Behm.** **Dr. C. Scheibler.**